

Intramolekulare Reaktionen von Acyl- und Arylcarbenen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Hilmar Dietrich
aus Weidenau/Sieg

Marburg 1966

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

Intramolekulare Reaktionen von Acyl- und Arylcarbenen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Hilmar Dietrich

aus Weidenau/Sieg

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg als Dissertation angenommen am : 5. Mai 1966

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Mai 1966

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554417_0110

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung	1
2. Bildungsweisen von Carbenen	
2.1. Zersetzungsreaktionen	2
2.2. Eliminierungsreaktionen	3
3. Reaktionsmöglichkeiten von Carbenen	
3.1. Hydridverschiebung	4
3.2. Umlagerung	5
3.3. Addition	6
4. Problemstellung	9
5. Alkyloxycarbonyl-carbene	
5.1. Bildungsweisen	9
5.2. Reaktionen	
5.2.1. Intermolekulare Reaktionen	11
5.2.2. Intramolekulare Reaktionen	13
6. Keto-carbene	
6.1. Bildungsweisen	17
6.2. Reaktionen	
6.2.1. Intermolekulare Reaktionen	18
6.2.2. Intramolekulare Reaktionen	19
7. Phenyl-carbene	
7.1. Bildungsweisen	24
7.2. Reaktionen	
7.2.1. Intermolekulare Reaktionen	28
7.2.2. Intramolekulare Reaktionen	29
8. Zusammenfassung der Ergebnisse	51
9. Beschreibung der Versuche	53
10. Literaturverzeichnis	92

1. Einleitung

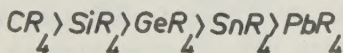
Carbene ¹⁾ treten neben Radikalen, Carbanionen und Carboniumionen als Zwischenstufen organisch-chemischer Reaktionen auf.

Das reaktive Verhalten von Singulett-Carbenen wird durch das Vorhandensein einer Elektronenlücke und eines freien Elektronenpaares bestimmt. Erst die Substituenten am Carbenkohlenstoff machen das Teilchen zu einem elektrophilen oder nukleophilen Reaktionspartner.

Die Stabilität des bivalenten Zustandes ist beim Kohlenstoff am geringsten, wenn man die Nachbarelemente in der 4. Gruppe des Periodensystems zu einem Vergleich heranzieht:



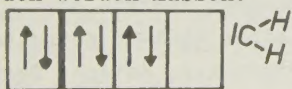
Umgekehrt ist die Reihenfolge bei den quadrivalenten Zuständen:



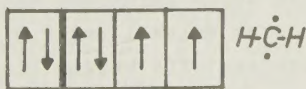
Man erkennt, daß der basische Charakter stärker in den bivalenten, der saure dagegen stärker in den quadrivalenten Strukturen hervortritt.

Tritt jedoch Resonanzstabilisierung des bivalenten Kohlenstoffs ein, so sind solche Verbindungen beständig, wie das Kohlenmonoxid und die Isonitrile beweisen.

Die mögliche Spinanordnung der beiden Elektronen des freien Elektronenpaares führt zur Beschreibung zweier Carbentypen, die als Singulett- und Triplett-Carben bezeichnet werden und die sowohl in ihrem Bau als auch in ihrem Reaktionsverhalten unterschieden werden müssen.



$s \quad p_x \quad p_y \quad p_z$
Singulett-Carben



$s \quad p_x \quad p_y \quad p_z$
Triplett-Carben

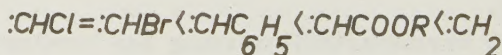
Während das gewinkelte Singulett-Carben sich in stereospezifischer Weise an Olefine unter Bildung von Cyclopropanderivaten addiert, sind Reaktionen des linearen Triplett-Carbens mit Olefinen durch fehlende Stereospezifität gekennzeichnet.

Eine Überführung des energetisch höherliegenden Singulett (angeregter Zustand) in das Triplett (Grundzustand) durch Abführung von Schwingungsenergie ²⁾ oder die direkte, meist photosensibilisierte Erzeugung von Triplett-Carben ist in Experimenten realisiert worden ³⁾.

Neben Reaktionen freier Carbene finden sich häufig solche, in denen Teilchen mit carbenähnlichem Verhalten (Carbenoide) auftreten. Beispiele sind die α -Eliminierung oder die metall- bzw. metallsalzkatalysierten Zerfallsreaktionen von Diazoverbindungen.

Der beste Hinweis für das Auftreten von freien Carbenen ist ihre Fähigkeit, in C-H-Bindungen einzuschieben.

Als Kriterium für ihre Reaktionsfähigkeit erweist sich das relative Verhältnis von C-H-Einschiebung und Addition an die Doppelbindung als recht brauchbar ⁴⁾. Hieraus ergibt sich folgende Reihenfolge steigender Reaktivität:

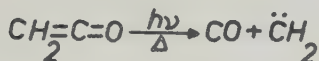
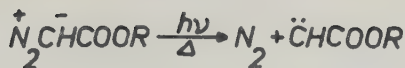


2. Bildungsweisen von Carbenen

Bei der Erzeugung von Carbenen sind zwei Reaktionstypen zu unterscheiden:

2.1. Zersetzungsreaktionen

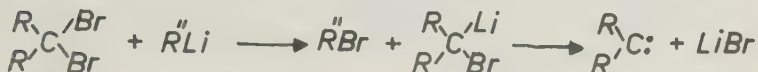
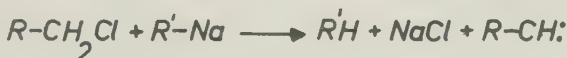
Hier wird durch Zuführung von thermischer Energie oder Lichtenergie eine Molekel unter Bildung eines Carbens gespalten. Als Ausgangsstoffe werden Diazoverbindungen, Ketene, Tosylhydrazone, Diazirine, Olefine, Ylide und Organometallverbindungen verwendet. An zwei Beispielen sei diese Spaltungsreaktion erläutert:



Das bei diesen Reaktionen entstehende Carben besitzt zunächst überschüssige Schwingungsenergie und wird als "heißes oder angeregtes Carben" bezeichnet.

2.2. Eliminierungsreaktionen

Bei diesem Reaktionstyp wird durch eine stark nukleophile Base Halogenwasserstoff oder Halogen abgespalten und so das Carben gebildet:



Die Base kann mit dem entstandenen Carben weiterreagieren und somit mit einem anderen Carbenfänger konkurrieren. Während die ~~α~~-Eliminierung als "Zweischritt-Mechanismus" zu formulieren ist, haben wir in den Zersetzungsreaktionen einen "Mehrzentren-prozeß" vor uns.

Strukturgleiche Carbene, die nach den beiden oben erläuterten Reaktionstypen einer Zersetzung oder Eliminierung dargestellt werden, zeigen meistens unterschiedliches Verhalten bei Folge-reaktionen.

3. Reaktionsmöglichkeiten von Carbenen

Kennzeichnend für die Reaktionsweise eines Carbens ist sein Bestreben, die Elektronenlücke aufzufüllen. Dies kann nur geschehen durch Reaktion mit einem elektronenliefernden Reaktionspartner. Ist dieser Partner Teil des Moleküls, welches den Carbenkohlenstoff trägt, so erfolgt die Reaktion i n t r a m o l e k u l a r, ist er Teil eines zweiten Moleküls dann

intermolekular. Als elektronenliefernde Zentren wirken C-H-Bindungen unter Abspaltung eines Hydridions, C-R-Bindungen unter Wanderung des Restes R (R=Alkyl oder Aryl) oder π -Elektronen eines Mehrfachbindungssystems.

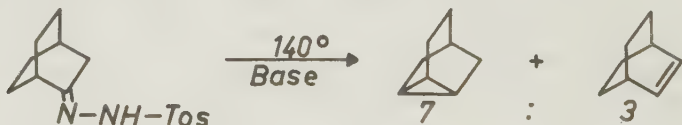
3.1. Hydridverschiebung

1.2-Verschiebung:

Wird ein Hydridion aus der zum Carbenkohlenstoff benachbarten Position übernommen, so entsteht ein Olefin.

1.3-Verschiebung:

Sie führt zu den für Carbene typischen Reaktionsprodukten, den Cyclopropanen. Zur Demonstration der beiden erstgenannten Möglichkeiten der Hydridwanderung diene ein Beispiel aus der Bicyclooctanreihe ⁵⁾:



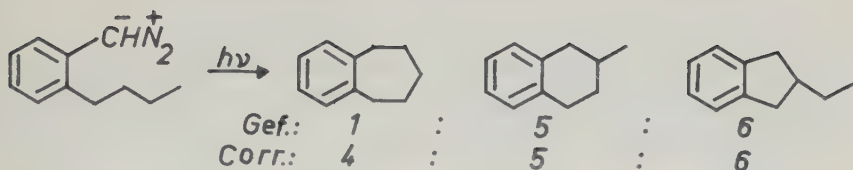
1.4-Verschiebung:

Diese Art der Hydridverschiebung findet sich sehr selten. Das aus 7,7-Dibromnorcaran durch α -Eliminierung erzeugte 7-Carbena-bicycloheptan zeigt unter anderen Reaktionen diese Art der Stabilisierung ⁶⁾:



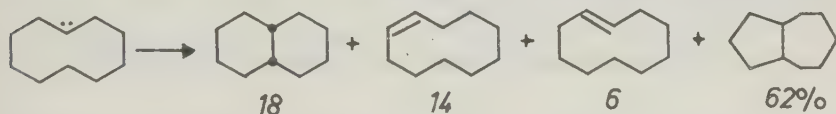
1.5, 1.6, 1.7-Verschiebung:

Die Hydridverschiebung aus entfernteren Positionen zum Carbenkohlenstoff wird am Beispiel des photolytisch aus der Diazoverbindung dargestellten o-(n-Butyl)-phenylcarbens deutlich ⁷⁾:



Neben den gefundenen Produktverhältnissen sind in der obigen Reaktionsgleichung die statistisch korrigierten Werte angegeben.

Auch bei mittleren Ringen treten intramolekulare Einschleibungsreaktionen unter Bildung von Fünf- und Sechsringen auf ⁸⁾:

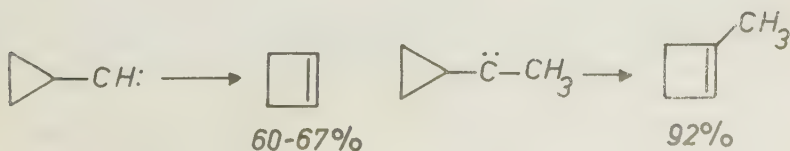


3.1.1. Selektivität bei der Einschleibung in C-H-Bindungen

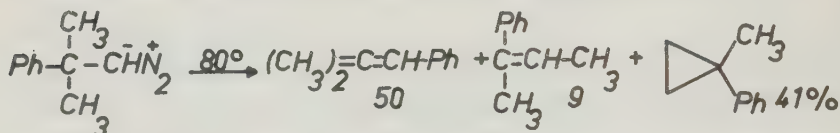
Unter Selektivität versteht man die Tendenz eines Carbens bei Reaktionen zwischen verschiedenen C-H-Bindungen auszuwählen. Sie nimmt bei Monoalkylcarbenen mit steigender Molekülgröße zu und ist am größten bei der Einführung von Alkylgruppen in der Nähe des Carbenkohlenstoffs. Erklärt wird dieser Effekt durch "intramolekulare Abkühlung", d.h. durch Übernahme von Überschussenergie durch Nachbaratomgruppen. Werden solche Alkylcarbene durch α -Eliminierung erzeugt, so sind sie selektiver als solche, die durch Pyrolyse der Diazoverbindung hergestellt wurden ⁹⁾.

3.2. Umlagerungen

Umlagerung durch Wanderung von Alkylgruppen tritt bei Carbenen nicht so häufig auf wie bei den entsprechenden Carboniumionen. Befindet sich der Carbenkohlenstoff jedoch an einem kleinen Ring, so ist die Umlagerung eine häufige Art der Stabilisierung ¹⁰⁾.



Relativ leicht erfolgt die Wanderung einer Phenylgruppe, welche im folgenden Beispiel in Konkurrenz mit der Wanderung einer Methylgruppe und der Cyclopropanbildung steht ¹¹⁾:



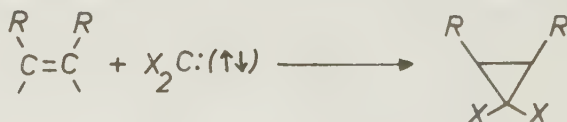
Fast ausschließlich durch Umlagerung stabilisieren sich Ketocarbene (Wolff-Umlagerung):



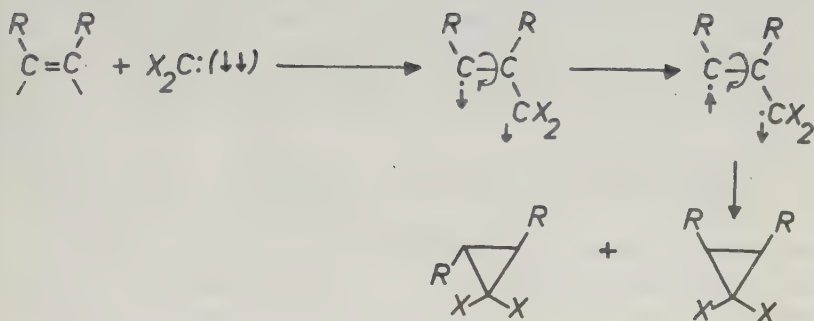
Die hier entstehenden Ketene sind meist instabile Verbindungen, die sich mit Wasser oder Alkohol in die entsprechenden Carbonsäuren oder ihre Ester umwandeln lassen.

3.3. Addition

Die Addition eines Carbens an die Doppelbindung von Olefinen erfolgt stereospezifisch cis, wenn es sich um ein Singulett-Carben handelt:



Verläuft die Reaktion über Triplett-Carben, so kann infolge der freien Drehbarkeit des intermediär entstehenden Diradikals Isomerisierung eintreten, falls die Spinnkehr langsam gegenüber der Rotation verläuft ¹²⁾.

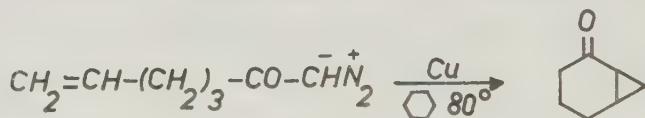


Der unterschiedliche Reaktionsverlauf bei der Addition von Singulett- und Triplett-Methylen ist in Abhängigkeit von verschiedenen Inertgasen und Drucken untersucht worden und liefert einen guten Beweis für die Existenz dieser beiden Carben-typen ²⁾. Diese als "Skell-Doering Test" bezeichnete Untersuchung der Stereochemie bei der Addition von Carbenen an Olefine, kann somit zur Bestimmung des Elektronenzustandes dieser Spezies herangezogen werden, sie ist jedoch nicht immer eindeutig ⁷⁾.

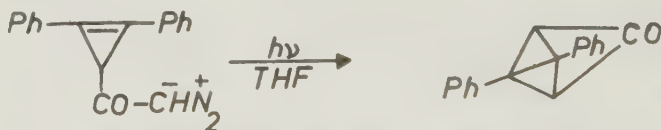
Photolytisch erzeugte Carbene befinden sich in einem angeregten Zustand, der meist Singulettcharakter besitzt. Gewisse resonanzstabilisierte Carbene, wie Diphenyl-carben oder Phenyl-carbonyl-carben, entstehen bei der Photolyse ihrer Diazoverbindungen als Triplett. Photosensibilisierte Anregung der Diazoverbindung in Gegenwart eines Überträgers für Triplett-anregungsenergie ermöglicht es, direkt Triplett-Carbene darzustellen.

Bei den durch α -Eliminierung oder katalytische Spaltung von Diazoverbindungen erzeugten Carbenen vollzieht sich die Addition immer stereospezifisch. Ebenfalls streng als cis-Addition verläuft die von Simmons und Smith entdeckte CH_2 -Addition an Olefine mit Methylenjodid und Zn/Cu-Paar ¹³⁾.

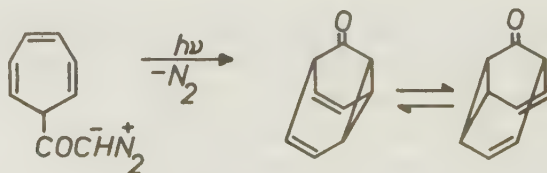
Die meisten intramolekularen Carben-Additionen sind bei Diazoketonen beschrieben worden. Von den Zersetzungsmethoden nimmt die mit Kupfer katalysierte Spaltung der Diazoverbindung den weitaus größten Raum ein. So entsteht aus 1-Diazo-6-hepten-2-on das Bicyclo[4.1.0]-heptanon ¹⁴⁾:



Sehr große Bedeutung hat in jüngster Zeit die Darstellung von gespannten Ringsystemen über die intramolekulare Carben-Addition erlangt. Belichtet man 1,2-Diphenyl-3-diazomethylketocyclopropen in sehr verdünnter THF-Lösung, so entsteht dabei Tricyclo[1.1.1.0^{4,5}]pentanon ¹⁵⁾:



Wird das aus Cycloheptatrien-7-carbonsäure erhältliche Diazoketon der Photoreaktion unterworfen, so bildet sich ein tricyclisches Keton, das einer schnellen Cope-Umlagerung unterliegt ¹⁶⁾:



Auf die weiteren in der Literatur beschriebenen Additionsreaktionen, die im wesentlichen nach dem gleichen Prinzip verlaufen, sei nur noch in Literaturzitaten hingewiesen ¹⁷⁻²⁷⁾.

4. Problemstellung

Wie aus den vorausgegangenen Betrachtungen hervorgeht, beanspruchen intramolekulare Carbenreaktionen ein besonderes Interesse. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, an geeigneten Systemen zu untersuchen, wieweit sie in der Lage sind intramolekulare Carbenreaktionen einzugehen und unter welchen Bedingungen diese erfolgen. Es wurden dabei sowohl Additions- als auch Einschiebungsreaktionen betrachtet. Als Ausgangsmaterial wurden folgende Verbindungen gewählt:

- a. Diazoessigsäure-tert.-butylester
- b. Diazoessigsäure-allylester
- c. Diazobrenztraubensäure-allylester
- d. o-Allyloxy-phenyldiazomethan

Die hieraus resultierenden Carbene besitzen sehr unterschiedliche Eigenschaften. Daher werden im folgenden die für die jeweilige Verbindungsklasse bekannten Reaktionen kurz abgehandelt und dann die eigenen Untersuchungen im einzelnen erörtert.

5. Alkyloxycarbonyl-carbene

5.1. Bildungsweisen

Die photolytische, thermische oder katalytische Zersetzung von Diazoessigsäureestern führt zum Alkyloxycarbonyl-carben, welches je nach Art der Darstellung unterschiedliche Reaktionsfähigkeit besitzt.

5.1.1. Photolyse

Die Photolyse bei Wellenlängen von 250 und 370 nm ²⁸⁾ erzeugt ein hochreaktives Carben, das sich in eine Reihe von Bindungen einschiebt. Infolge seines angeregten Zustandes ist dieses Carben wenig selektiv.

Belichtet man Diazoessigsäureester in Gegenwart von Olefinen, so findet Addition an die Doppelbindung statt. Eine solche, mit Cyclohexen durchgeführte Reaktion liefert neben 16% exo- und 10% endo-Norcaran-7-carbonsäureester 21% C-H-Einschiebungsprodukte ²⁹⁾. Die Photolyse der Diazoester in Benzol er-

gibt nach Isomerisierung des Norcaradien-7-carbonsäureesters mit 20-30 Prozent Ausbeute isomere Cycloheptatriencarbonsäureester ³⁰⁾.

5.1.2. Pyrolyse

Die thermische Stickstoffabspaltung erfolgt bei Diazoessigsäureestern oberhalb 110°. Bei der thermischen Zersetzung in Gegenwart von Benzol im Bombenrohr bei 135° entstehen die isomeren Cycloheptatriencarbonsäureester in einer zuerst von Buchner beschriebenen Reaktion ³¹⁾.

Wird Diazoessigsäureäthylester allein auf 180° erhitzt, so isoliert man aus dem Reaktionsgemisch neben Glykolsäureäthylester trans-(1,2,3)-Cyclopropantricarbonsäure-triäthylester. Die Umsetzung verläuft unter primärer Bildung von Fumarsäureester, aus der Reaktion eines Carbens mit der Diazoverbindung, und nachfolgender 1,3-dipolarer Addition des Diazoesters an den gebildeten ungesättigten Ester zum 1-Pyrazolin, welches dann Stickstoff abspaltet ^{32, 33)}.

5.1.3. Katalyse

Die Zersetzungstemperatur von Diazoessigsäureestern wird durch den katalytischen Einfluß von Metallen bis auf 30° herabgesetzt. Die Hauptanwendung als Katalysator findet aktiviertes Kupfer. Das bei der Reaktion auftretende Carbenoid ist nicht mehr in der Lage, sich in C-H-Bindungen einzuschieben. Es reagiert vorzugsweise unter formaler Dimerisierung zu Fumar- oder Maleinsäureester ^{34, 35, 36)}.

Bei hoher Verdünnung in Gegenwart eines Olefins addiert es sich an die Doppelbindung unter Ausbildung eines Cyclopropansystems ³⁷⁾. Die Addition ist stereospezifisch cis, soweit keine nachfolgende Isomerisierung auftritt ³⁸⁾. Eine Diskriminierung zwischen einzelnen Olefinen wird nicht beobachtet, wohl aber die Bildung des sterisch weniger gehinderten Produktes.

Bei der katalysierten Addition von Diazoessigsäureäthylester

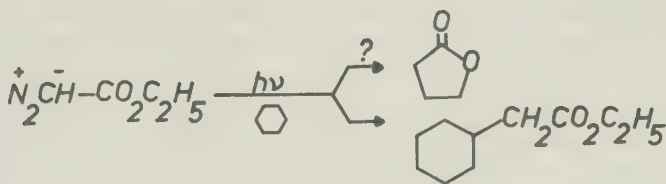
5.2.2. Intramolekulare Reaktionen der Alkyloxycarbonyl-carbene

5.2.2.1. Einschubung in die C-H-Bindung

Intramolekulare Reaktionen sind bei Alkyloxycarbonyl-carbenen noch niemals beobachtet worden.

Die Schwierigkeit in der Untersuchung von Einschüben in intramolekularer Art liegt in der hohen Reaktivität der Alkyloxycarbonyl-carbene, welche einer intramolekularen Reaktion zugunsten einer intermolekularen mit dem Lösungsmittel ausweichen.

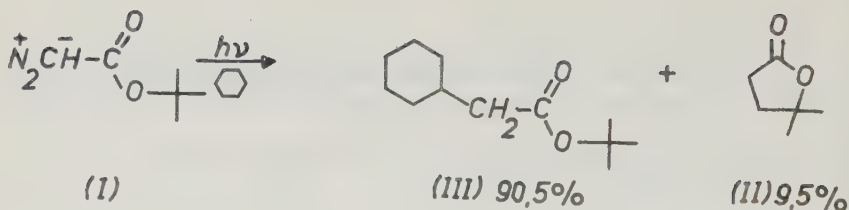
Belichtung von Diazoessigsäureäthylester sollte zur Bildung von γ -Butyrolacton führen. Als einziges Reaktionsprodukt entstand in Cyclohexan als Lösungsmittel Cyclohexylessigsäure-äthylester:



Auch wenn man in der Gasphase bei hoher Verdünnung photolytierte oder pyrolysierte, konnte das Lacton in keinem Falle nachgewiesen werden. Perfluorocyclohexan wurde als inertes Lösungsmittel erprobt, es erwies sich aber als schlechtes Lösungsmittel für die polaren Diazoester.

a) Photolyse des Diazoessigsäure-tert.-butylesters(I):

Nur bei der Belichtung von Diazoessigsäure-tert.-butylester konnte erstmalig nachgewiesen werden, daß bei einem Alkyloxycarbonyl-carben intramolekulare C-H-Einschiebung eintreten kann. Die Reaktion wird zweifellos durch die raumfüllende tert.-Butylgruppe begünstigt. Intramolekulares Reaktionsprodukt ist γ,γ -Dimethylbutyrolacton(II). Aber auch bei dieser Reaktion ist die intermolekulare Reaktion mit dem Lösungsmittel bevorzugt, die zum Cyclohexylessigsäure-tert.-butylester (III) führt.



Zur Identifizierung der Reaktionsprodukte wurden diese auf anderem Wege synthetisiert und mit den aus der Carbenreaktion erhaltenen nach präparativer Gaschromatographie spektroskopisch verglichen. Es zeigte sich völlige Übereinstimmung.

5.2.2.2. Addition an die Doppelbindung

Auch die intramolekulare Addition des Allyloxycarbonyl-carbens konnte zum ersten Mal beobachtet werden.

Die Addition hat gegenüber der intramolekularen Einschleppungsreaktion den großen Vorzug, daß es hierbei möglich ist, das Carbenoid durch katalytische Zersetzung zu erzeugen und dadurch die Konkurrenzreaktion mit dem Lösungsmittel auszuschalten. Bei der katalytischen Zersetzung tritt nun die "Dimerisierung" zu Fumar- oder Maleinsäureester als neue unerwünschte Nebenreaktion auf. Diese läßt sich durch Ausführung der Zersetzung in hochverdünnten Lösungen in gewissen Grenzen halten. Als geeignete Verbindung für die beschriebenen Reaktionen erwies sich der Diazoessigsäureallylester.

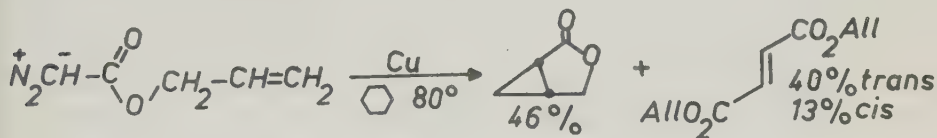
a) Diazoessigsäureallylester 52)

Die Ausgangsverbindung wurde dargestellt durch Nitrosierung von Glykokollallylesterhydrochlorid bei pH 3-4 in acetatgepufferter Lösung mit NaNO_2 in 72%iger Ausbeute.

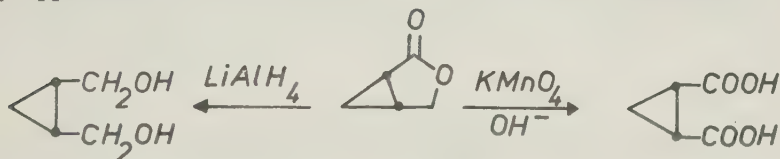
b) Cu-katalysierte Zersetzung von Diazoessigsäureallylester

Durch Eintropfen des hochverdünnten ungesättigten Diazoesters in siedendes Cyclohexan mit aktiviertem Kupfer als Katalysator erhielt man in 82 proz. Ausbeute ein Substanzgemisch, welches zu 46% aus cis-1-Hydroxymethyl-cyclopropan-

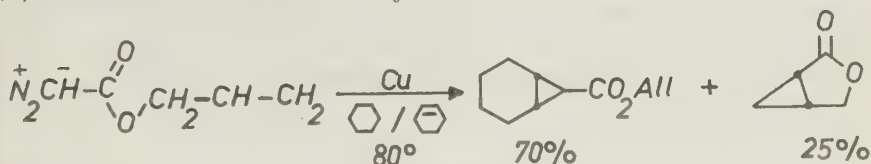
carbonsäure(2)-lacton, 40% Fumarsäure- und 13% Maleinsäure-diallylester bestand. Alle Substanzen wurden gaschromatographisch abgetrennt.



Das Lacton wurde mit sodaalkalischer Kaliumpermanganatlösung in die cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure, durch Reduktion mit $LiAlH_4$ in cis-1,2-Bishydroxymethyl-cyclopropan überführt und die Produkte mit authentischen Proben verglichen. Malein- und Fumarsäureester lieferten bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid als Katalysator Bernsteinsäuredipropylester.



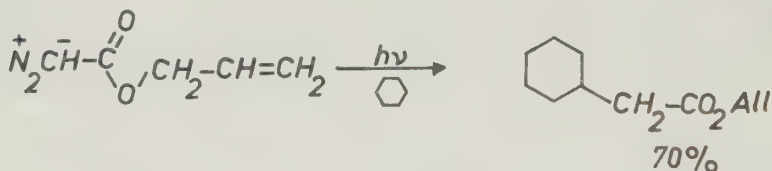
Bei einem Konkurrenzversuch der Cu-katalysierten Zersetzung in siedendem Cyclohexen/Cyclohexan ergab sich, daß die intermolekulare Addition vor der intramolekularen den Vorzug genießt. So entstehen bei 65% Gesamtausbeute 25% Lacton neben 70% Norcaran-7-carbonsäureallylester:



Das Reaktionsprodukt wurde identifiziert durch Vergleich der IR-Spektren mit einem aus Norcaran-7-carbonsäure durch Veresterung erhaltenen Präparat.

c) Photolytische Zersetzung von Diazoessigsäureallylester

Die Photolyse führte ausschließlich zu Cyclohexylessigsäureallylester, dem intermolekularen Einschleibungsprodukt, mit einer Ausbeute von 70%:



Dieser Ester wurde ebenfalls auf anderem Wege hergestellt und mit dem Carbenprodukt verglichen. Die Identität der Verbindungen wurde sichergestellt.

Photolysierte man in Benzol als Lösungsmittel, so entstand ein komplexes Gemisch von Reaktionsprodukten in 55% Ausbeute:



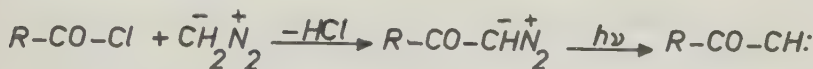
Die durch Addition des Carbens entstehenden isomeren Cycloheptatriencarbonsäureester wurden durch katalytische Hydrierung in Cycloheptancarbonsäurepropylester umgewandelt. Phenylessigsäureallylester, das C-H-Einschiebungsprodukt, lieferte bei der Hydrierung Phenylessigsäurepropylester. Alle Sekundärprodukte wurden synthetisiert und gaschromatographisch mit den Photolyseprodukten verglichen.

6. Keto-carbene

6.1. Bildungsweisen

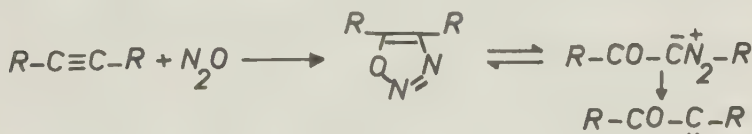
6.1.1. Aus Diazoketonen

Die aus Carbonsäurechloriden und Diazomethan zugänglichen Diazoketone lassen sich durch Licht, Erhitzen oder mit Hilfe einer Reihe von Katalysatoren zersetzen. Diazoketone stellen damit die wichtigsten Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Ketocarbenen dar:

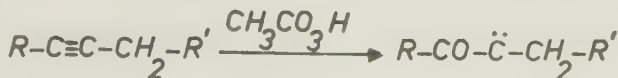


6.1.2. Aus Acetylenen

Die Reaktion von substituierten Acetylenen mit Distickstoffoxid führt ebenfalls zu Keto-carbenen. Die Reaktion erfordert hohen Druck und hohe Temperatur ⁵³⁾:



Weniger von Bedeutung ist die Oxydation von Acetylenen mit Persäuren ⁵⁴⁾:



6.1.3. α -Eliminierung

Die α -Eliminierung von α -Halogenketonen ist weniger geeignet zur Erzeugung von Keto-carben, da viele dieser Ausgangsverbindungen Favorskii-Umlagerung eingehen.

6.2. Reaktionen der Keto-carbene

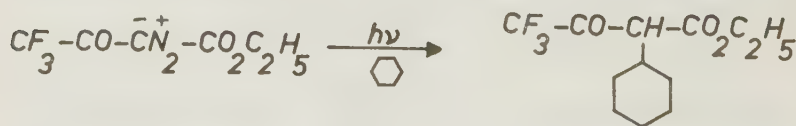
Während bei Alkyloxy-carbonyl-carbenen eine Stabilisierung durch Umlagerung nicht eintritt, und diese bei Alkylcarbenen nicht allzu häufig ist, bildet sie bei Keto-carbenen die weitgehend bevorzugte Reaktionsrichtung.

Daneben sind aber auch die normalen inter- und intramolekularen Reaktionen bekannt, die zunächst betrachtet werden sollen.

6.2.1. Intermolekulare Reaktionen der Keto-carbene

6.2.1.1. Einschiebung in die C-H-Bindung

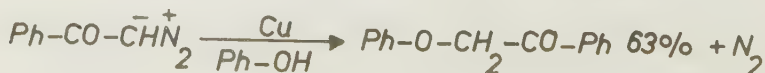
Die Einschiebung in C-H-Bindungen ist bei Keto-carbenen selten. Die Reaktion des Trifluoracetyl-äthyloxy-carbonyl-carbens, durch Photolyse erzeugt, soll als Beispiel angeführt werden ⁵⁵⁾:



C-H-Einschiebungen von Acetylcarben in die α -Position von Pyrrolderivaten ⁵⁶⁾ oder in den Benzolring des Indans ⁵⁷⁾ sind ebenfalls beschrieben worden.

6.2.1.2. Reaktion mit Hydroxylverbindungen

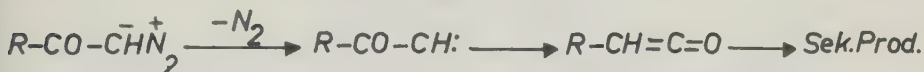
Die katalytische Zersetzung von Diazoketonen mit Kupfer oder Kupfersalzen in Gegenwart von Alkoholen führt zu Äthern als Reaktionsprodukten ⁵⁸⁾. Die Verätherung von Phenolen gelingt auf die gleiche Weise ⁵⁹⁾:



6.2.2. Intramolekulare Reaktionen der Keto-carbene

6.2.2.1. Wolff-Umlagerung

Unter der Wolff-Umlagerung versteht man die unter Stickstoffabspaltung verlaufende Umlagerung eines Diazoketons zu einem Keten, welches in einer nachfolgenden Umsetzung zu Sekundärprodukten weiterreagieren kann ⁶⁰⁾:



Die Reaktion verläuft unter anionotroper Wanderung des Restes R zum Carbenkohlenstoff. Die Umlagerung wird durch thermische Energie, Lichtenergie oder Katalyse mit Silber oder Silberionen eingeleitet. Kupfer selbst katalysiert im allgemeinen nicht die Wolff-Umlagerung. Ausnahmen bilden Kupferjodid und Kupferoxid ⁶¹⁻⁶³⁾.

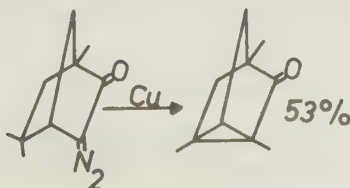
Die Umlagerung optisch aktiver Diazoketone verläuft unter Konfigurationserhaltung ⁶⁴⁾.

6.2.2.2. Hydridverschiebung und Alkylwanderung

Befindet sich in α -Stellung eine Methylgruppe, so kann der Wasserstoff aus dieser Position an den Carbenkohlenstoff wandern, und es entsteht ein ungesättigtes Keton.

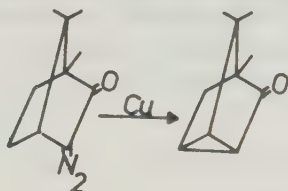


Im folgenden Beispiel kommt es durch Methylgruppenwanderung zu Cyclopropanbildung ⁶⁵⁾:



6.2.2.3. Einschiebung

Diazokampfer reagiert bevorzugt unter Einschiebung. Die Wolff-Umlagerung findet nur bei Belichtung statt ⁶⁶⁾:



6.2.2.4. Addition

Auf die zahlreichen in der Literatur bearbeiteten intramolekularen Additionsreaktionen wurde bereits auf Seite 8 hingewiesen.

Um einen weiteren Einblick in diesen Verlauf zu gewinnen, wurden die Reaktionen des Diazobrenztraubensäureallylesters untersucht. Diese Verbindung unterscheidet sich von dem vorher untersuchten Diazoessigsäureallylester lediglich durch eine zusätzliche Carbonylgruppe zwischen Diazokohlenstoff und Carboxylgruppe. Das bei der Zersetzung der Verbindung entstehende Carben gehört somit in die Gruppe der Keto-carbene.

Zunächst sollen einige allgemeine Reaktionen der Diazobrenztraubensäureester erläutert werden.

a) Reaktionen der Diazobrenztraubensäureester

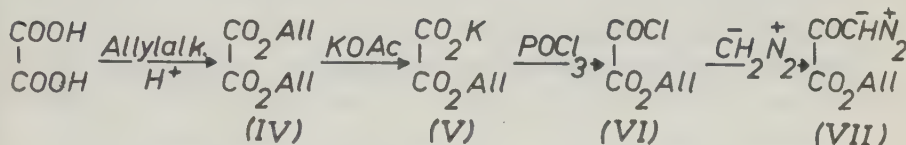
Die Reaktionen dieser Stoffklasse sind bisher noch nicht sehr eingehend untersucht worden.

Die Umsetzung von Diazobrenztraubensäureäthylester mit Kupferoxid als Katalysator führt zum Dimerisierungsprodukt in nur 2% Ausbeute ⁶⁷⁾. Reaktion mit Indol in Gegenwart von Kupfer ergibt das 3-Indolyl-pyruvat ⁶⁸⁾. Halogenwasserstoffsäuren setzen sich zu den entsprechenden α -Halogenbrenztraubensäureestern um ⁶⁹⁾.

b) Diazobrenztraubensäureallylester (VII)

Oxalsäure ließ sich mit Hilfe von Allylalkohol in Oxalsäurediallylester (IV) verwandeln, welcher durch partielle Versei-

fung mit Kaliumacetat in das Kaliumsalz des Halbesters(V) überführt wurde. Mit Hilfe von Phosphoroxychlorid gelang es aus dem Kaliumsalz das Säurechlorid(VI) darzustellen, welches dann durch Umsetzung mit Diazomethan in Äther die Titolverbindung ergab:



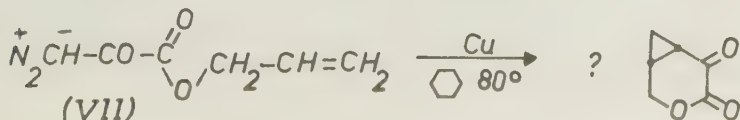
Der Diazobrenztraubensäureallylester wurde in gelben sublimierbaren Kristallen erhalten, die bei 49° schmelzen und in reinem Zustand stabil sind. Die Diazoverbindung zersetzt sich in Diglyme mit Kupfer bei 75-80°, ohne Zusatz eines Katalysators bei ca. 150° unter Abspaltung von Stickstoff.

Im IR-Spektrum zeigte sich eine Doppelbande bei 2165 und 2105 cm⁻¹, die für Diazobrenztraubensäureester charakteristisch ist ⁷⁰⁾. Das NMR-Spektrum zeigte die Signale der Allylestergruppe und die bei 6,5 ppm liegende Absorption des Protons der Diazogruppierung.

c) Zersetzung des Diazobrenztraubensäureallylesters

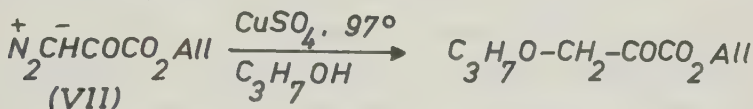
In Cyclohexan mit Cu

Falls die Reaktion bei Verwendung des Diazobrenztraubensäureallylesters den gleichen Verlauf nimmt, wie bei der Cyclisierung von Diazoessigsäureallylester, dann müßte die im folgenden formulierte Reaktion eintreten, deren Ablauf aber nicht bestätigt werden konnte:



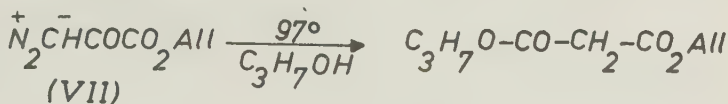
In Propylalkohol mit CuSO_4

Wurde eine kleine Menge der Diazoverbindung in Gegenwart von Kupfersulfat in Propanol am Rückfluß erhitzt, so färbte sich die Lösung rot. Die Färbung verschwand nach einiger Zeit wieder. Nach Aufarbeitung und gaschromatographischer Analyse wurde eine Substanz erhalten, bei der es sich wahrscheinlich um einen Äther handelt, der durch Reaktion des Carbenoids mit dem Propanol entsteht. Eine präparative Abtrennung mit dem Gaschromatographen gelang infolge der Zersetzlichkeit der Verbindung nicht.



In Propylalkohol

Um zu sehen, ob sich auch eine rein thermisch induzierte Wolff-Umlagerung vollzog, wurde die Diazoverbindung in Propanol am Rückfluß erhitzt. Umlagerung zum Malonsäureallylpropylester fand nur in geringer Menge statt.



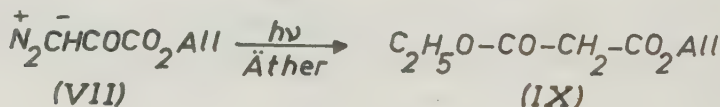
In Propylalkohol mit H_3O^+

Diese Umsetzung führte zum gleichen Produkt, welches durch katalytische Zersetzung in Propanol mit CuSO_4 erhalten wurde. Die Identität der beiden α -Propyloxy-brenztraubensäureester wurde nachgewiesen.

Photolytische Zersetzung in Äther

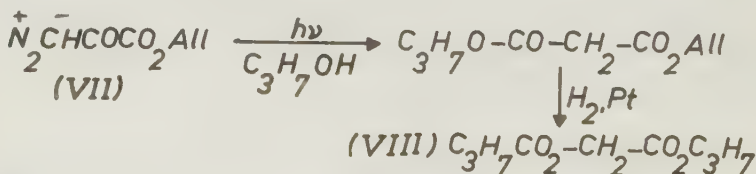
Die Photolyse in Äther ergab eine große Zahl von Produkten, von denen nur das Hauptprodukt als Malonsäureallyl-äthylester (IX)

identifiziert werden konnte. Dies stützt die Annahme, daß das primär entstehende Keten in gleicher Weise mit dem Äther in Reaktion tritt, wie dies schon oben formuliert wurde. Die übrigen Reaktionsprodukte entstehen durch photolytischen Zerfall des Brenztraubensäureesters in kleinere Einheiten, wie von anderen Autoren nachgewiesen wurde ^{71, 72}).



Photolytische Zersetzung in Propanol

Diese Reaktion lieferte als Hauptprodukt Malonsäureallylpropylester (IX) durch Wolff-Umlagerung. Die Hydrierung der Substanz führte zum Malonsäuredipropylester (VIII), dessen Identität miteinander auf anderem Weg synthetisierten Vergleichssubstanz sichergestellt wurde.



Photolytische Zersetzung in Äthanol

Bei dieser Reaktion entstand als Hauptprodukt Malonsäureallyl-äthylester, identisch mit der Verbindung, die bei Photolyse in Äther erhalten wurde.

7. Phenyl-carbene

7.1. Bildungsweisen

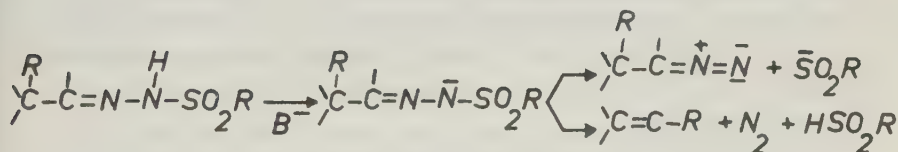
Die am häufigsten verwendeten Darstellungsmethoden für Phenyl-carbene sind die thermische oder photolytische Zersetzung von Diazoverbindungen und die α -Eliminierung.

Die Diazoverbindungen selbst sind auf verschiedenen Wegen zugänglich:

7.1.1. Alkalische Pyrolyse von Tosylhydrazonen

Ausgehend von aromatischen Aldehyden lassen sich deren Tosylhydrazone in guter Ausbeute darstellen. Behandelt man das Tosylhydrazon mit einer starken Base, so findet ein Redoxprozeß statt. Das ursprüngliche Sulfonat wird zum Sulfinat reduziert und der Rest der Molekel zur Diazoverbindung oxydiert ⁷³⁾.

Bei vielen Tosylhydrazonzersetzungen verzichtet man auf eine Isolierung der Diazoverbindung, sondern führt die Zersetzung in einem hochsiedenden Lösungsmittel durch, wobei die primär gebildete Diazoverbindung sofort thermisch zersetzt wird:



Ist R=H so bildet sich meistens das Olefin, indem das B-H durch das Sulfinatanion entfernt wird ⁷⁴⁾

Ist C-B der Teil eines Benzolringes so wird hierdurch eine Stabilisierung der Diazoverbindung erreicht und diese läßt sich in unterschiedlichen Ausbeuten isolieren ⁷⁵⁾.

Benzaldehydtosylhydrazon (10 Proz. Lösung in Pyridin) bei 55-60° mit Natriummethylat als Base zersetzt, liefert mit 65-70% Ausbeute Phenyldiazomethan in 80%iger Reinheit. In gleicher Weise entsteht p-Methoxy-phenyldiazomethan in 20-30 proz. Ausbeute mit einer Reinheit von 53-60% ⁷⁶⁾.

Am besten eignen sich für die Reaktion äquimolare Mengen an Tosylhydrazon und Base. Wasserbeimengungen von mehr als 1% verschlechtern sehr stark die Ausbeute, hingegen wirkt sich ein Methanolgehalt bis 5% eher günstig auf die Entstehung der Diazoverbindung aus. Die Darstellung von 9-Diazo-1,2-benzofluoren gelingt in Methanol als Lösungsmittel mit einer Ausbeute von 90% ⁷⁷⁾.

Umsetzungen nach der Bamford-Stevens-Methode in einem Zweiphasensystem mit wäßriger NaOH und Methylenchlorid, sind ebenfalls durchgeführt worden ⁷⁸⁾. Als weitere verwendbare Lösungsmittel für die Spaltungsreaktion werden Monoglyme, Diglyme, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid empfohlen. Oft ist die Verwendung von o-Nitrosulfonsäurehydrazon zur Spaltung ratsam, da das Anion dieser stärkeren Säure leichter abgespalten wird.

Diese zur Darstellung von aromatischen Diazoverbindungen gut geeignete Reaktion erfährt durch eine Abwandlung eine Erweiterung ihres Anwendungsbereiches. Werden trockene Tosylhydrazon-Li-Salze im Vacuum pyrolysiert, so lassen sich auf diese Weise Diazoverbindungen verschiedenster Substanzklassen in oft sehr guter Ausbeute darstellen. Die Ausbeuten bei aromatischen Diazoverbindungen sind nicht so günstig ⁷⁹⁾.

Die Bamford-Stevens-Reaktion bildet somit infolge der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen eine geeignete Darstellungsmethode zur Darstellung von aromatischen Diazoverbindungen ⁸⁰⁾. Eine Reihe von Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Reaktionsdauer) müssen jedoch genau eingehalten werden, wenn eine gute Ausbeute erzielt werden soll.

7.1.2. Oxydation von Hydrazonen

Die Oxydation von aromatischen Hydrazonen gelingt mit einer Reihe von Oxydationsmitteln von denen Quecksilberoxid mit katalytischen Mengen an Base am häufigsten verwendet wird. Daneben werden Silberoxid und Mangandioxid mit Erfolg angewendet. ⁸¹⁾

Als Nebenreaktion findet oft die Bildung von Azinen statt. Der Reaktionsmechanismus der Oxydation ist im einzelnen untersucht worden ⁸²⁾.

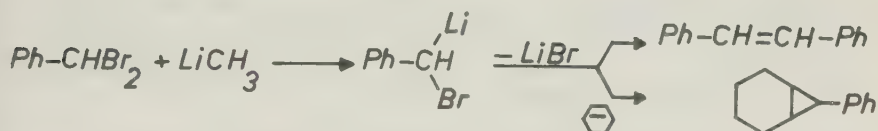
7.1.3. Alkalische Spaltung der N-Nitrosoharnstoffe

Die Spaltung der N-Nitrosoharnstoffe mit starkem Alkali hat bei der Darstellung von aliphatischen Diazoverbindungen eine

große Bedeutung. Bei aromatischen Diazoverbindungen findet diese Art der Reaktion weniger Verwendung, da die Ausbeuten oft schlecht sind. Die Reaktion bietet sich überall dort an, wo die Diazoverbindung bei tiefer Temperatur dargestellt werden muß. Über den Mechanismus der Reaktion wird in der Literatur berichtet ⁸³⁾.

7.1.4. α -Eliminierung

Die Eliminierung von Brom aus geminalen Dibromiden mit Lithiumalkylen führt zur Bildung eines Carbenoids, das sich an Doppelbindungen unter Cyclopropanbildung addieren kann. In hohem Maße kommt es jedoch zur Bildung von Stilbenderivaten. Zu intermolekularen Additionsreaktionen eignen sich die α -Eliminierungen weniger gut ⁸⁴⁾:



7.1.5. Photolyse der Tosylhydrazon-alkalisalze

Ohne Isolierung der Diazostufe lassen sich die Alkalisalze der Tosylhydrazone direkt zur photolytischen Erzeugung des Carbens heranziehen. Die dabei intermediär entstehende Diazoverbindung wird durch das Licht unter Abspaltung von Stickstoff sofort in die Reaktionsprodukte umgewandelt.

Das Verfahren hat allerdings den Nachteil, daß bei der Photolyse in den meisten Lösungsmitteln das entstehende Alkalisulfinat sich an der Brennzzone der Tauchlampe abscheidet, und einen weiteren Lichtdurchtritt unterbindet. Öfteres Reinigen der Brennzzone ist daher wichtig.

Nimmt man diesen Nachteil in Kauf, so lassen sich in vielen Fällen recht gute Ausbeuten an Reaktionsprodukten erzielen ⁸⁵⁻⁸⁷⁾.

7.2. Reaktionen der Phenyl-carbene

7.2.1. Intermolekulare Reaktionen der Phenyl-carbene

7.2.1.1. Einschlebung in die C-H-Bindung

Photolytisch erzeugtes Phenyl-carben schiebt sich in die C-H-Bindung von Kohlenwasserstoffen ein. Beim Belichten von Phenyldiazomethan in n-Pentan tritt bevorzugter Angriff des sekundären Kohlenstoffatoms ein ⁷⁾.

Einschiebungen in aromatische C-H-Bindungen sind bei intermolekularen Reaktionen nicht bekannt. Eine selektive Einschlebung in die allylische C-H-Bindung des Cyclohexens kann erfolgen, wenn das Phenylcarben über eine α -Eliminierung entstand ⁸⁸⁾:



7.2.1.2. Addition an Doppelbindungen

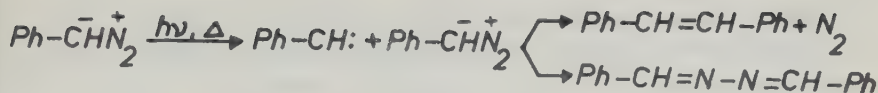
Die Addition an Doppelbindungen erfolgt zum größten Teil stereospezifisch. Aber es werden bei der Addition von photolytisch erzeugtem Phenylcarben an cis- und trans-2-Buten etwa 3% des nichtstereospezifischen Reaktionsprodukts gefunden ⁷⁾.

Bei der Untersuchung an verschiedenen substituierten Phenylcarbenen ergibt sich, daß die Bildung der sterisch stärker behinderten Produkte bevorzugt ist.

Stellt man das Carbenoid über eine α -Eliminierung dar, so erfolgt mit dieser Spezies die Addition selektiver unter Bevorzugung der cis-Konfiguration.

7.2.1.3. Dimerisierung

Eine häufig bei Phenyl-carbenen zu beobachtende Reaktion ist die formale Dimerisierung und die Bildung von Azinen, wenn zur Erzeugung des Carbens eine Diazoverbindung verwendet wurde:

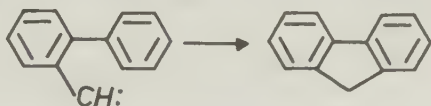


Das Olefin geht dabei aus der Reaktion einer Carbenmolekel mit dem Kohlenstoff der Diazogruppe hervor, wobei Stickstoff abgespalten wird. Erfolgt jedoch ein elektrophiler Angriff des Carbens auf den Stickstoff der Diazogruppe, so resultiert aus dieser Reaktion das Azin. Eine nachfolgende Zersetzung des Azins bei höherer Temperatur zum Olefin kann eintreten ⁸⁹⁾.

7.2.2. Intramolekulare Reaktionen der Phenyl-carbene

7.2.2.1. Einschubung in die C-H-Bindung

Während intermolekulare C-H-Einschiebung an Aromaten nicht beobachtet wurde, so gelingt diese jedoch bei einer intramolekularen Reaktion, wie das nachstehende Beispiel zeigt ⁹⁰⁾:



Eine intramolekulare Einschubungsreaktion in aliphatische C-H-Bindungen ist schon auf Seite 5 besprochen worden.

7.2.2.2. Addition an die Doppelbindung

Da intramolekulare Additionsreaktionen an ortho-substituierten Phenylcarbenen bis jetzt noch nicht untersucht worden sind, erschien das o-Allyloxyphenyl-carben ein geeignetes Modell, um eine solche Reaktion zu studieren.

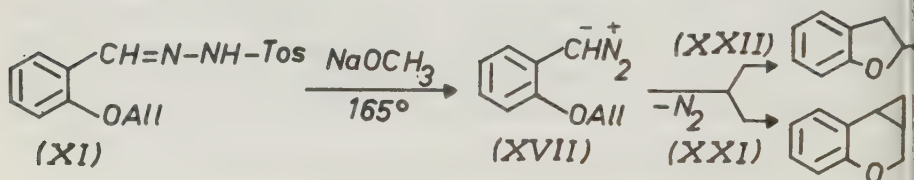
Die leichte Zugänglichkeit der Ausgangsverbindung o-Allyloxybenzaldehyd(X) war bei der Auswahl dieses Systems von Bedeutung.

a) Alkalische Pyrolyse des o-Allyloxy-benzaldehyd-tosylhydrazons(XI).

o-Allyloxy-benzaldehyd(X) ließ sich in 82 proz. Ausbeute mit p-Toluol-sulfonsäurehydrazid in das Tosylhydrazon verwandeln,

welches den Ausgangspunkt der Untersuchungen bildete. So wurde zunächst eine alkalische Pyrolyse des Tosylhydrazons mit Natriummethylat in siedendem Diglyme durchgeführt, welche aber nicht die Erwartungen erfüllte.

Als Produkt dieser Reaktion war bei intramolekularer Addition des Carbens an die Doppelbindung das Cyclopropa[c](1)-benzopyran(XXI) zu erwarten.



Dieses Produkt wurde auch isoliert, allerdings in sehr schlechter Ausbeute. Es wurden als Nebenprodukt immer braungelbe feste oder ölige Produkte erhalten, von denen nur das o-Allyloxy-benzaldazin(XXVI) identifiziert werden konnte.

Der Zusatz von mit Zink gefälltem Kupfer zur Reaktionsmischung erhöhte etwas die Ausbeute an Cyclopropa[c](1)-benzopyran(XXI). Das Kupfer wirkt hier offenbar durch Beschleunigung des Zerfalls von o-Allyloxy-phenyldiazomethan(XVII) sekundären Reaktionen entgegen.

Als weiteres Reaktionsprodukt entstand eine Verbindung, welche durch C-H-Einschiebung in die Allylstellung zu erklären ist und als 2-Vinyl-2,3-dihydrobenzofuran(XXII) identifiziert wurde. In kleiner Menge konnte o-Allyloxy-toluol(XXIV) nachgewiesen werden, das durch intermolekulare Absättigung des Carbens entsteht. Die nachstehende Tabelle 1 zeigt nochmals die erzielten Resultate:

Bemerk. Ges.-Aus- beute (%)	Rel.Ausbeute (%)			
	Nicht identifiz.	XXII	XXI	XXIV
mit Cu 10,7	6	11	83	-
- 4	4	13	81	2

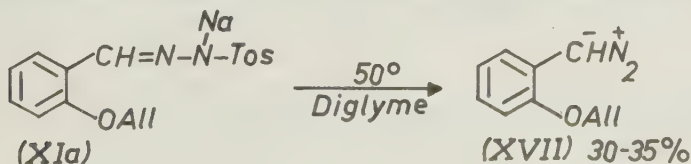
Tabelle 1

Die alkalische Spaltung des Tosylhydrazons in siedendem Diglyme schien nach diesen Ergebnissen nicht geeignet, um die Reaktionen des o-Allyloxy-phenylcarbens zu untersuchen.

Einen besseren Erfolg versprach die Untersuchung der freien Diazoverbindung.

b) o-Allyloxy-phenyldiazomethan(XVII)

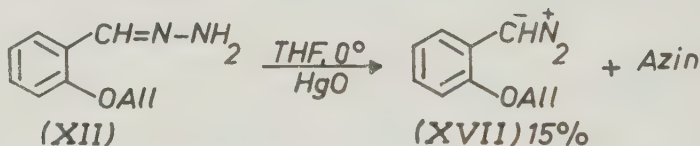
Die Diazoverbindung war am einfachsten über die Bamford-Stevens-Reaktion darzustellen. Das Tosylhydrazon des o-Allyloxy-benzaldehyds wurde dazu in Monoglyme oder Diglyme gelöst, mit Natriummethylat versetzt und etwa 5 Min. auf 50° erhitzt. Die rohe Diazoverbindung ließ sich in Pentan aufnehmen und ohne Zersetzung mit Wasser ausschütteln. Die Ausbeute betrug 30-35%.



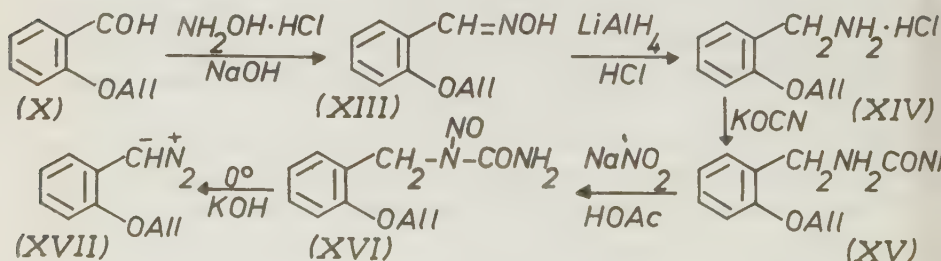
Die freie Diazoverbindung wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels als rotes Öl erhalten, welches sehr heftig verpuffen kann. Die im sichtbaren Bereich liegende Absorption bei 485nm

ist die gleiche wie beim Phenylldiazomethan ⁹¹⁾. Das IR-Spektrum zeigt die bei 2088 cm⁻¹ liegende Absorption der Diazogruppe.

Die Oxydation von o-Allyloxy-benzaldehydhydrazon mit gelbem Quecksilberoxid lieferte die Diazoverbindung in 15 proz. Ausbeute neben viel Azin.



Ebenfalls in recht mäßiger Ausbeute (21%) verlief die alkalische Spaltung von o-Allyloxy-N-nitroso-benzylharnstoff(XVI) mit 50 proz. Kalilauge bei 0° in Monoglyme als organischer Phase. Der Harnstoff (XV) wurde aus dem o-Allyloxy-benzaldehyd(X) nach Überführung in das Oxim(XIII) mit Hydroxylammoniumchlorid, Reduktion zum Amin mit LiAlH₄ und Umsetzung des Aminhydrochlorids(XIV) mit KOCN dargestellt. Die nachfolgende Nitrosierung mit Natriumnitrit in Eisessig ergab den N-Nitrosoharnstoff(XVI).

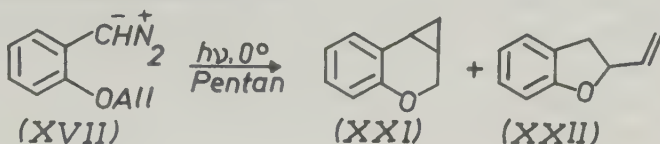


Der größte Teil des N-Nitrosoharnstoffes(XVI) zerfiel bei der Reaktion mit Alkali unter Stickstoffabspaltung.

c) Photolyse des o-Allyloxy-phenyldiazomethans(XVII)

Wurde eine Pentanlösung der Diazoverbindung (dargestellt nach

der Bamford-Stevens-Methode) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner in einem Quarzgefäß bei 20° belichtet, so entstanden zwei Produkte: Cyclopropa[c](1)-benzopyran(XXI) und 2-Vinyl-2,3-dihydrobenzofuran(XXII):



Die Produkte entstanden bei mehrmaliger Ausführung der Reaktion in wechselndem Verhältnis und die erhaltenen Werte konnten nicht reproduziert werden. Die Belichtung wurde in einer Reihe von Lösungsmitteln durchgeführt, aber es zeigte sich kein Hinweis dafür, daß bei Änderung des DK-Wertes von Cyclohexan über Äther nach Tetrahydrofuran eine Abhängigkeit der Produktverhältnisse von der Polarität des Lösungsmittels auftrat.

Eine Beobachtung wurde allerdings bei allen Umsetzungen gemacht, nämlich, daß das Additionsprodukt bevorzugt gebildet wurde. Um nun irgendwelche Einflüsse auszuschließen, die durch die Darstellungsmethode bedingt sein konnten, wurde in einer anderen Versuchsreihe die Diazoverbindung aus dem N-Nitrosos-harnstoff bei 0° dargestellt und bei der gleichen Temperatur photolysiert. Bei der Analyse dieser Ansätze mit einem Gaschromatographen ergab sich nun überraschenderweise, daß auf diese Weise dargestellte Diazolösungen mehr Einschiebungsprodukt als Additionsprodukt lieferten.

Offenbar war also die erhöhte Reaktionstemperatur bei der Bamford-Stevens-Reaktion von Einfluß auf die Produktverhältnisse.

Wurden nun aus einer Diazolösung, die bei 0° aus N-Nitrosos-harnstoff hergestellt war und in Eiswasser im Dunkeln aufbewahrt wurde, nach bestimmten Zeitabständen aliquote Teile der Belichtung bei 0° unterworfen, so stieg mit zunehmender Aufbewahrungsdauer der Anteil an Additionsprodukt an. Hieraus mußte man schließen, daß sich die Diazoverbindung in ein Pro-

dukt umwandelt, welches beim Belichten zwar das Cyclopropan (XXI) aber nicht das Einschleibungsprodukt(XXII) bilden kann. Da sich beim Aufbewahren der Diazoverbindung kein Stickstoff entwickelte, lag die Annahme nahe, daß es sich hier um ein 1-Pyrazolin handelte. Die bei der Photolyse nach verschiedener Standzeit erhaltenen Produktverhältnisse zeigt die folgende Abbildung 1. Es wurden zwei Meßreihen (A,B) aufgenommen, deren geringe Unterschiede in den Ergebnissen durch die Aufarbeitung bei der Darstellung der Diazoverbindung bedingt sind.

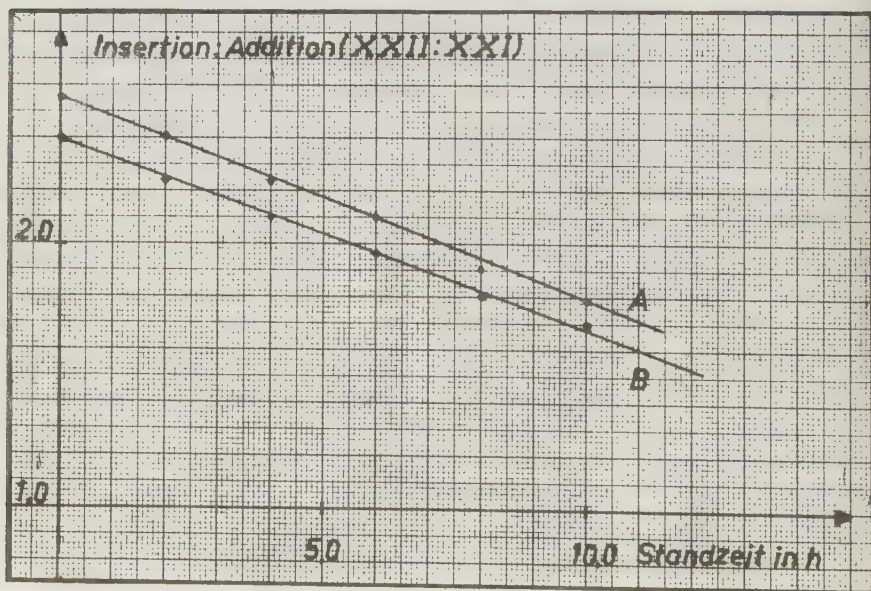


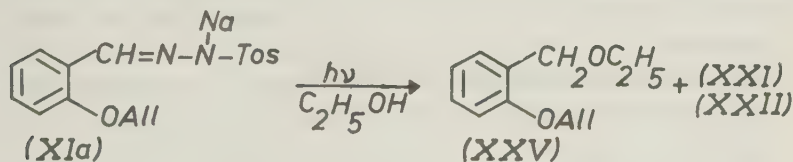
Abb.1 Verhältnisse der Reaktionsprodukte bei der Belichtung des o-Allyloxy-phenyldiazomethans in Pentan bei 0° .

Da man für die Darstellung der Diazoverbindung etwa 2h benötigt, läßt sich aus der obigen graphischen Darstellung durch Extrapolation auf die Zeit Null ein Verhältnis von A:2,56 und B:2,40 bestimmen.

d) Photolyse des o-Allyloxy-benzaldehyd-tosylhydrazon-Na-Salzes

Die Photolyse des Tosylhydrazon-Na-Salzes in Diglyme als Lösungsmittel ergab den Wert 2,55 für das Verhältnis von Insertion zu Addition. Dieser Wert kommt recht gut dem durch Extrapolation in Abb.1 ermittelten nahe, und kann als das Verhältnis von Einschlebung zu Addition interpretiert werden, welches eine Diazolösung ohne Sekundärreaktionen liefern würde. Das so bestimmte Verhältnis gibt die Konkurrenz der reinen Carbenreaktion wieder.

Bei der Photolyse des Tosylhydrazon-Na-Salzes in Äthanol ergab das Verhältnis von Einschlebung zu Addition den Wert 0,73. Als Hauptreaktion vollzieht sich jedoch die Bildung von o-Allyloxy-benzyläthyläther(XXV). Diese Verbindung wurde auch durch Verätherung des o-Allyloxy-benzylalkohols erhalten, der durch Reduktion des entsprechenden Aldehyds mit LiAlH_4 dargestellt wurde. Das bei der Photolyse des Tosylhydrazon-Na-Salzes erhaltene Produkt wurde nach Abtrennung mit einem Gaschromatographen spektroskopisch mit einer authentischen Probe verglichen.

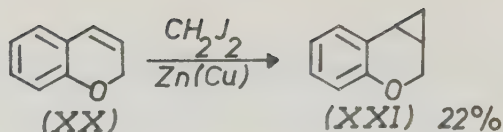


Wie die Photolyse in Äthanol zeigt, wird durch die Ätherbildung als Konkurrenzreaktion die Einschlebung stärker als die Addition zurückgedrängt.

e) Aufklärung der Reaktionsprodukte:

Cyclopropa[c](1)-benzopyran(XXI)

Diese Cyclopropanverbindung wurde auf eindeutige Weise aus 2H-Chromen(XX) durch Simmons-Smith-Reaktion dargestellt:



Die Ausbeute betrug selbst bei einwöchiger Reaktionsdauer nur 22%. Das über den gleichen Reaktionsweg darstellbare 1a,2,3,7b-Tetrahydro-1H-cyclopropa[a]naphtalin wird ebenfalls nur mit 23,5% Ausbeute gewonnen ⁹²⁾. Mit besserer Ausbeute verläuft die Addition von Dichlorcarben an 2H-Chromen ⁹³⁾. Offensichtlich bewirkt der Einfluß des Benzolrings eine erschwerte Addition des Organozinkkomplexes. Es ist aus Untersuchungen bekannt, daß bei der Cyclopropanisierung nach Simmons-Smith polare Doppelbindungen nur teilweise oder gar nicht zur Reaktion gebracht werden können.

Das IR-Spektrum (Abb. 2) lieferte als Beweis für das Vorhandensein des Cyclopropanringes die bei 1026 cm^{-1} liegende Ringdeformationsschwingung und die bei 3030 cm^{-1} liegende C-H-Valenzschwingung. Die bei 866 cm^{-1} auftretende Bande könnte der CH_2 -Kippschwingung zugeordnet werden. Alle Infrarotdaten stimmen gut mit solchen bei ähnlichen Systemen gefundenen überein ^{92, 94-96)}. Das UV-Spektrum zeigte Absorptionsbanden bei 274,4 und 232,1 nm. Auch diese Werte decken sich mit Literaturangaben ⁹²⁾.

Das NMR-Spektrum der Titelverbindung zeigt Abb. 3.

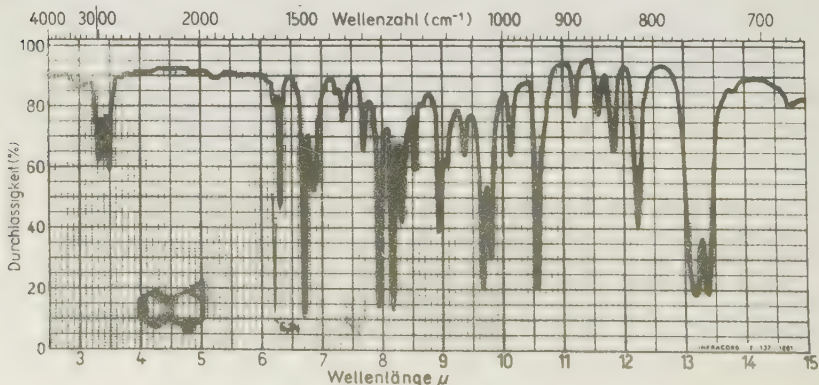


Abb. 2

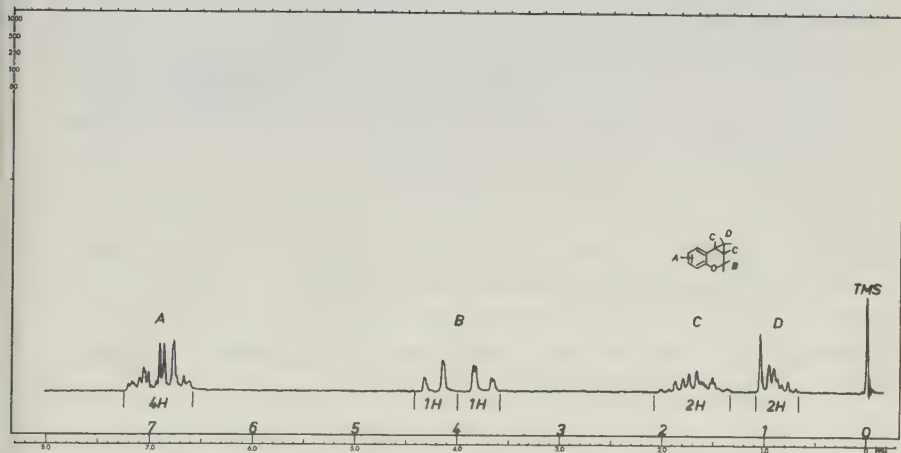


Abb. 3

Das nach Simmons-Smith synthetisierte Cyclopropan(XXI) wurde nach Reinigung mit einem präparativen Gaschromatographen in seinem IR-Spektrum mit dem Produkt verglichen, welches nach gleichartiger Abtrennung aus den Reaktionen des o-Allyloxyphenyldiazomethans(XVII) erhalten wurde. Das Spektrum war identisch und bildete neben einer C-H-Analyse den Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Struktur des Cyclopropan[c](1)-benzopyrans(XXI).

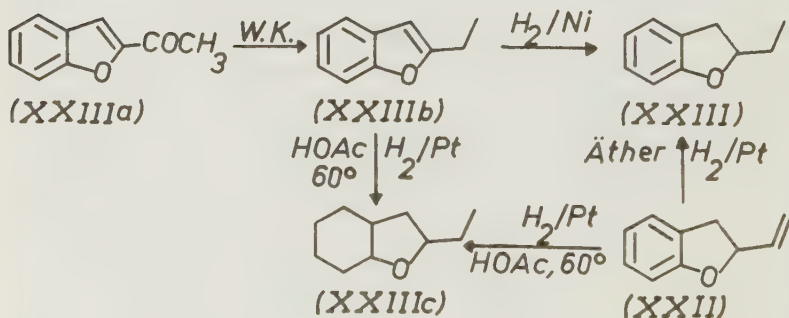
2-Vinyl-2,3-dihydro-benzofuran (2-Vinyl-cumaran)(XXII)

Diese Verbindung wurde durch Hydrierung in 2-Äthyl-2,3-dihydro-benzofuran(XXIII) überführt. Dieses Produkt konnte durch unabhängige Synthese erhalten werden. Ausgehend vom 2-Acetylbenzofuran(XXIIIa) ließ sich durch eine nach Huang-Minlon ab-

gewandelte Wolff-Kishner-Reduktion 2-Äthyl-benzofuran(XXIIIb) gewinnen und nach Hydrierung mit Raney-Nickel das gewünschte 2-Äthyl-2,3-dihydro-benzofuran(XXIII) darstellen. Wurde 2-Äthyl-benzofuran unter schärferen Bedingungen in Eisessig bei 60° mit Adams-Katalysator hydriert, so entstand durch zusätzliche Hydrierung des Benzolringes 2-Äthyl-perhydrobenzofuran(XXIIIc).

Diese Struktur wurde nur mit Hilfe des NMR-Spektrums zugeordnet, das ein Fehlen von aromatischen Protonen anzeigte. Im IR-Spektrum fehlte in gleicher Weise die bei den anderen Derivaten vorhandene Benzolabsorption bei 1603 cm⁻¹. Hydrierung des 2-Vinyl-2,3-dihydrobenzofurans(XXII) unter den gleichen Bedingungen, führte ebenfalls zum 2-Äthyl-perhydrobenzofuran(XXIIIc). Beide Substanzen hatten bei der gaschromatographischen Analyse übereinstimmende Retentionszeiten. Die auf beiden Wegen erhaltenen Präparate des 2-Äthyl-2,3-dihydro-benzofurans(XXIII) zeigten nach gaschromatographischer Reinigung ein identisches IR-Spektrum.

Abb. 4 und 5 zeigen IR- und NMR-Spektrum des 2-Vinylcumarans.



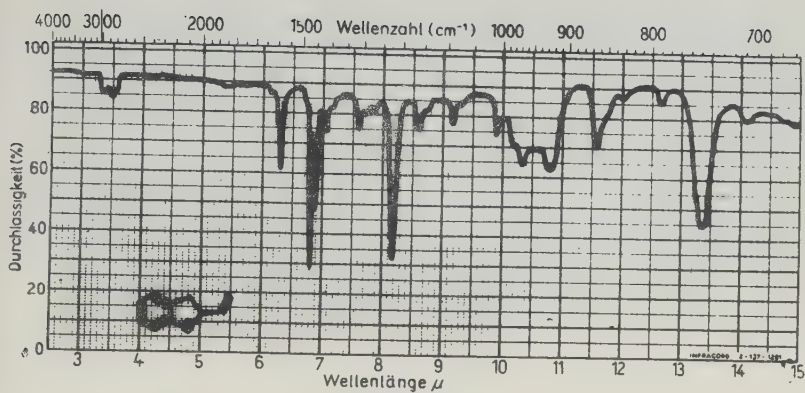


Abb. 4

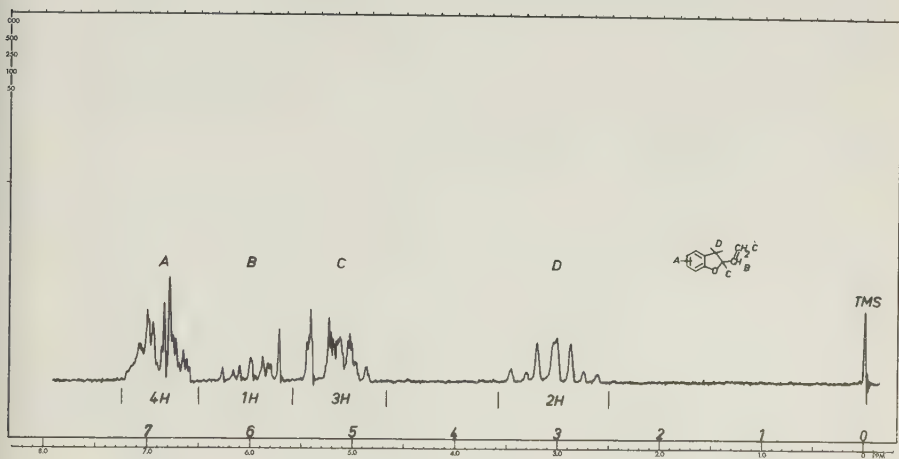
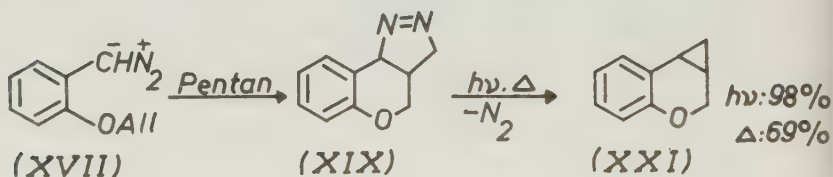


Abb. 5

[1]Benzopyrano[4,3-c]-1-pyrazolin(XIX)

Wurde eine nach Bamford-Stevens bereitete Lösung von o-Allyloxy-phenyldiazomethan(XVII) in Pentan mehrere Tage bei 20° im Dunkeln aufbewahrt, so entfärbte sie sich, ohne daß sich dabei Stickstoff entwickelte. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man ein leicht gelb gefärbtes Öl, das nach längerem Aufbewahren im Kühlschrank (-10°) kristallin wurde. Durch Umkristallisieren aus Petroläther konnte das 1-Pyrazolin(XIX) schmelzpunktsrein erhalten werden.



Das [1]Benzopyrano[4,3-c]-1-pyrazolin(XIX) bildet grobe Kristalle, die bei 40° schmelzen und bei ca. 110° oder Beleuchtung unter Abspaltung von Stickstoff in Cyclopropa[c](1)-benzopyran(XXI) übergehen, was gaschromatographisch und IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

Im IR-Spektrum des 1-Pyrazolins (Abb. 6) ist die bei 1540 cm^{-1} liegende Absorption der N=N -Bindung zu erkennen ^{97,98}.

Etwas komplizierter ist das NMR-Spektrum (Abb. 7), welches die Struktur des 1-Pyrazolins(XIX) zwar nicht eindeutig beweist, ihr aber auch nicht entgegensteht. Die Absorptionsbanden im UV liegen bei 327, 282 und 275 nm. Die Bande bei 327 nm ist für das Vorliegen der 1-Pyrazolinstruktur charakteristisch und findet sich auch bei anderen ähnlich strukturierten Verbindungen ⁹⁸.

Die C-H-N-Analyse entspricht der Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$.

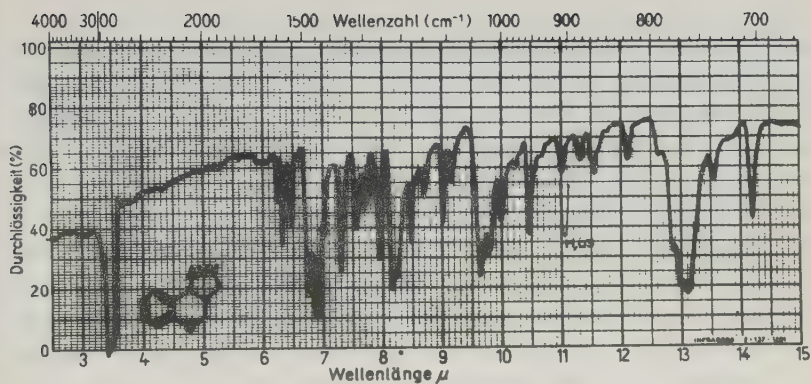


Abb. 6

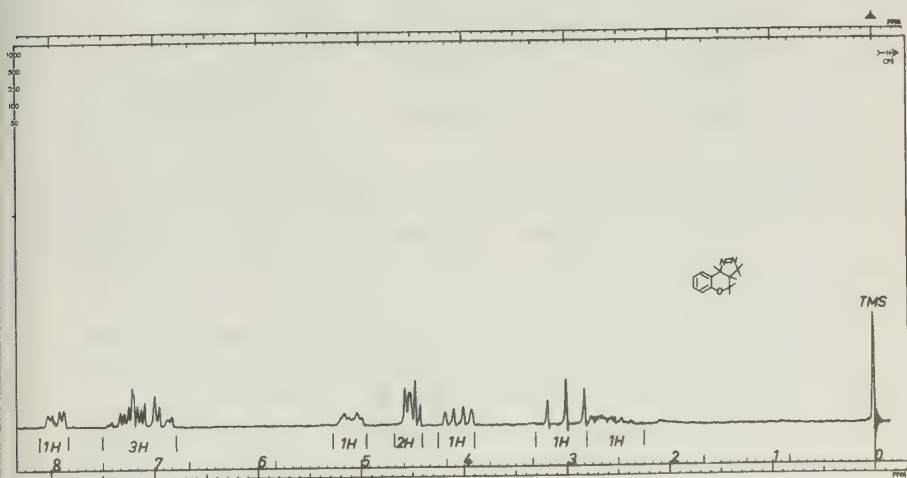
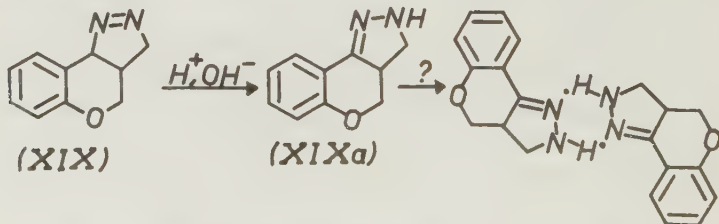


Abb. 7

Das 1-Pyrazolin(XIX) erwies sich als sehr empfindlich gegenüber Säuren und Laugen, wobei es sich intensiv gelb färbte. Es wurde vermutet, daß es sich hier um eine Isomerisierung zum 2-Pyrazolin(XIXa) handeln könne; das Isomerisierungsprodukt konnte aber nicht eindeutig identifiziert werden. Es sollte sich im IR-Spektrum eine NH-Bande zeigen, die aber nicht auftrat. Eine mögliche Dimerisierung des 2-Pyrazolins über Wasserstoffbrücken sollte in verdünnter Lösung aufgehoben sein und dann die freie NH-Absorption sichtbar werden. Es wurde nichts dergleichen festgestellt, wobei allerdings zu erwähnen ist, daß die Substanz in unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform fast nicht zu lösen war. Das UV-Spektrum zeigte eine bei 300 nm liegende Bande, die im Einklang mit einer anderen Angabe für das im 2-Pyrazolin vorliegende Hydrazon spräche ⁹⁹⁾.

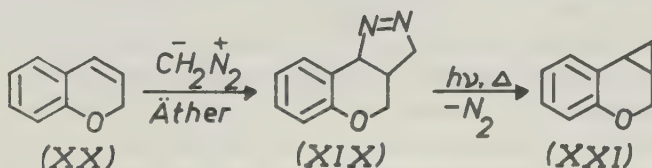


Es wird vermutet, daß die Isomerisierung von XIX zum 2-Pyrazolin(XIXa) auch der Grund dafür ist, daß die beschriebene alkalische Pyrolyse des Tosylhydrazons(XI) mit sehr schlechter Ausbeute verläuft.

Versuche bei denen die reine Diazoverbindung(XVII) thermisch in siedendem Methylcyclohexan in Gegenwart von $NaOCH_3$ zerlegt wurde, lieferte kein Cyclopropan(XXI).

Das in Substanz faßbare 1-Pyrazolin(XIX) bildet neben einer anderen in der Literatur beschriebenen Verbindung ⁹⁹⁾ den einzigen bis jetzt bekannten Fall, bei dem ein zur Isomerisierung unter Konjugation befähigtes 1-Pyrazolin dargestellt werden konnte. In anderen Fällen bildet sich immer das 2-Pyrazolin.

Ließ man 2H-Chromen(XX) drei Monate lang mit ätherischer Diazomethanlösung stehen, so entstand ebenfalls [1]Benzopyrano[4,3-c]-1-pyrazolin(XIX), allerdings nicht in so hoher Reinheit wie bei der Darstellung aus o-Allyloxy-phenyldiazomethan (XVII). Pyrolyse im Einspritzblock des Gaschromatographen (160°) und Photolyse des Reaktionsproduktes führten zum Cyclopropa[c](1)-benzopyran(XXI). Da die Diazomethanlösung über KOH getrocknet wurde, ist anzunehmen, daß ein Teil des 1-Pyrazolins zum 2-Pyrazolin isomerisierte. Das Reaktionsgemisch war intensiv gelb gefärbt.



f) Zur Pyrazolinbildung

Die Addition von Diazoverbindungen an Doppelbindungen, die durch elektronenziehende Gruppen aktiviert sind, führt in vielen Fällen zur Bildung von Pyrazolinen. Diese Stoffklasse ist besonders von v. Auwers und Mitarbeitern eingehend untersucht worden ¹⁰⁰⁾.

Aber auch an nicht aktivierte Doppelbindungen lassen sich Diazoverbindungen zu Pyrazolinen addieren, allerdings oft in geringerer Ausbeute. Diazomethan und Äthylen reagieren nur zu 9% ¹⁰¹⁾, noch schlechter Cyclohexen ¹⁰²⁾, Cyclopenten und Diphenyldiazomethan zu 30% miteinander ¹⁰³⁾.

Die Tendenz zur Bildung eines Pyrazolins ist von der Ringspannung abhängig und nimmt vom Cyclohexen zum Cyclobuten zu ⁹⁷⁾.

Die thermische oder photolytische Spaltung des Pyrazolins unter Bildung eines Cyclopropansystems hat präparative Bedeu-

tung ¹⁰⁴⁾. Die Addition an die Doppelbindung verläuft stereospezifisch cis. Eine nachfolgende thermische Spaltung verläuft nicht immer stereospezifisch, d.h. unter Beibehaltung der Pyrazolin-Geometrie im Cyclopropan. Stereoselektiver verläuft die Photolyse.

Das 1-Pyrazolin kann in ein 2-Pyrazolin durch Säure- oder Basen-Katalyse übergehen. Diese Isomerisierung ist von der Art der Substituenten und ihrer sterischen Anordnung abhängig. Das 2-Pyrazolin liefert bei der Thermolyse Cyclopropan in nichtstereospezifischer Weise. Diese Umwandlung gelingt nicht bei der photolytischen Zersetzung. In Fällen, wo aus dem 2-Pyrazolin ein Cyclopropan entsteht, wird eine vorausgehende Isomerisierung zum 1-Pyrazolin angenommen, welche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bildet ¹⁰⁵⁾.

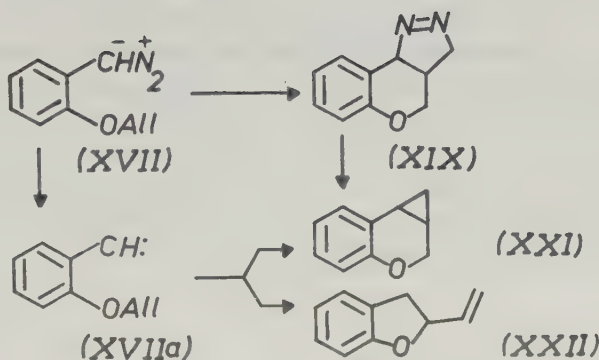
Der Mechanismus der Pyrazolinbildung, für den neben einem 1,3-dipolaren Mechanismus ein Mehrzentrenmechanismus diskutiert wird, ist das Untersuchungsobjekt zahlreicher Arbeiten gewesen.

In gleicher Weise umstritten ist der Mechanismus der Pyrazolinspaltung zum Cyclopropan, wobei vor allem Schwierigkeiten in der Deutung der Stereochemie liegen ^{98, 99, 106-112)}.

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen scheint es verschiedene Möglichkeiten in der Beschreibung von 1,3-dipolaren Additionen zu geben, so daß die Reaktion sowohl elektronisch als auch sterisch kontrolliert verlaufen kann.

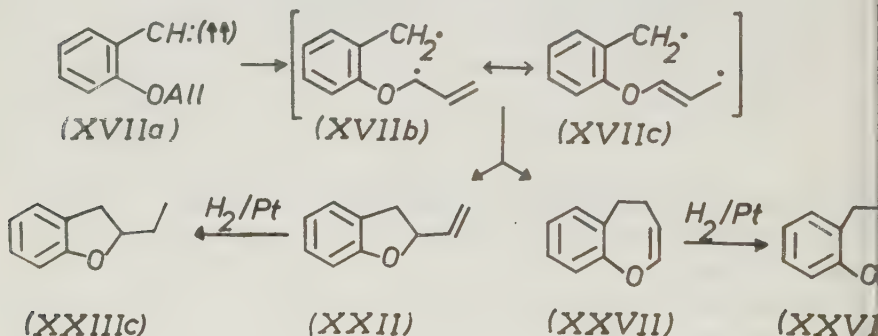
g) Zur Bildung der übrigen Reaktionsprodukte

Die Entstehung der verschiedenen Reaktionsprodukte soll im nachfolgenden Schema nochmals zusammengefaßt werden:



Reagiert die Diazoverbindung (XVII) unter Stickstoffabspaltung zum Carben (XVIIa), so kann dieses in einer nachfolgenden Reaktion entweder intramolekular addieren oder einschieben. Während das Einschleibungsprodukt (XVII) ein echtes Carben-Folgeprodukt ist, kann das Cyclopropan (XXI) sowohl über das Carben als auch über das primär aus der Diazoverbindung gebildete 1-Pyrazolin (XIX) entstehen. Bei der Photolyse der Diazoverbindung bei 0° , wo also die thermisch induzierte 1,3-dipolare Addition noch recht langsam vor sich geht, und bei der Photolyse des Tosylhydrazon-Na-Salzes, ergeben sich etwa gleiche Verhältnisse von Insertion zu Addition. Da bei der Salzbelichtung die sich bildende Diazoverbindung sofort gespalten wird, kann sie nicht zum 1-Pyrazolin weiterreagieren. Das erhaltene Verhältnis beschreibt dann die echte Konkurrenzreaktion des freien Carbens im Hinblick auf Einschleibung und Addition. Voraussetzung für alle diese Überlegungen ist allerdings, daß die Pyrazolinbildung nicht auch photoinduziert vor sich gehen kann, d.h. eine Diazomolekel bildet zunächst ein angeregtes 1-Pyrazolinmolekül, welches dann unter Stickstoffabspaltung zerfällt. Eine Konkurrenz zwischen freien Carbenen träte dann nicht mehr auf.

Auf ein weiteres Problem soll noch hingewiesen werden. Dieses betrifft den Elektronenzustand des bei der Photolyse erzeugten o-Allyloxy-phenylcarbens(XVIIa). Ist dieser ein Singulett, so erfolgt die C-H-Einschiebung zum 2-Vinyl-cumaran(XXII). Entsteht die Carbenmolekel in einem Triplettzustand, dann kann zunächst eine biradikalische Zwischenstufe auftreten, die zur Folge hat, daß ein mesomeres Allylradikal(XVIIb,c) zusätzlich 4,5-Dihydro-1-benzoxepin(XXVII) erwarten läßt:



Die sorgfältige gaschromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte unter Verwendung von 50 mtr. Golay-Säulen ergab jedoch immer nur das Auftreten der beiden schon beschriebenen Reaktionsprodukte. Auch die katalytische Hydrierung ergab keinen Hinweis für das zu erwartende Homochroman(XXVIII).

Diese Untersuchung führt daher zu der Folgerung, daß das entstehende Carben als Singulett vorliegen dürfte, was im Einklang mit Daten von anderen photolytisch erzeugten Phenylcarbenen steht ¹¹³⁾. Wäre es möglich die Diazoverbindung durch eine Triplettanregung z.B. mit Benzophenon zu spalten, so müßte eigentlich das zusätzliche Produkt auftreten. Derartige Versuche scheiterten an der Überlagerung der Absorption von Diazoverbindung und Sensibilisator.

h) Kinetische Untersuchung der Bildung von

[1]Benzopyrano[4,3-c]-1-pyrazolin(XIX).

Bei der intramolekularen Addition von o-Allyloxy-phenyl-diazomethan(XVII) zum **[1]Benzopyrano[4,3-c]-1-pyrazolin(XIX)** handelt es sich um eine unimolekulare Reaktion.

Das im Sichtbaren liegende Absorptionsmaximum der Diazoverbindung bei 485 nm erlaubt es, die Abnahme der Extinktion während der Pyrazolinbildung zu messen, und damit einen Einblick in die Kinetik dieser Reaktion zu gewinnen.

Es wurde daher die Konzentrationsabnahme der Diazoverbindung in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Die graphische Darstellung ergab nach Auftragen von $\log E$ gegen die Zeit eine Gerade. Dies gilt als Beweis für die Reaktion I.Ordnung (Abb.8).

Im einzelnen gelten folgende mathematischen Beziehungen:

Lambert-Beer'sches Lichtabsorptionsgesetz:

$$E = c \cdot d \cdot \epsilon$$

E = Extinktion

ϵ = Molarer dekad.Extinktionskoeffizient

d = Schichtdicke der Lösung

$$E \sim c$$

Reaktion I. Ordnung:

$$\frac{-dc}{dt} = k_1 \cdot c$$

Integrierte Form:

$$c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

c = Konzentration zur Zeit t

c_0 = Konzentration zur Zeit $t=0$

Steigung der Geraden:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k_1}{2,303}$$

Halbwertszeit:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$$

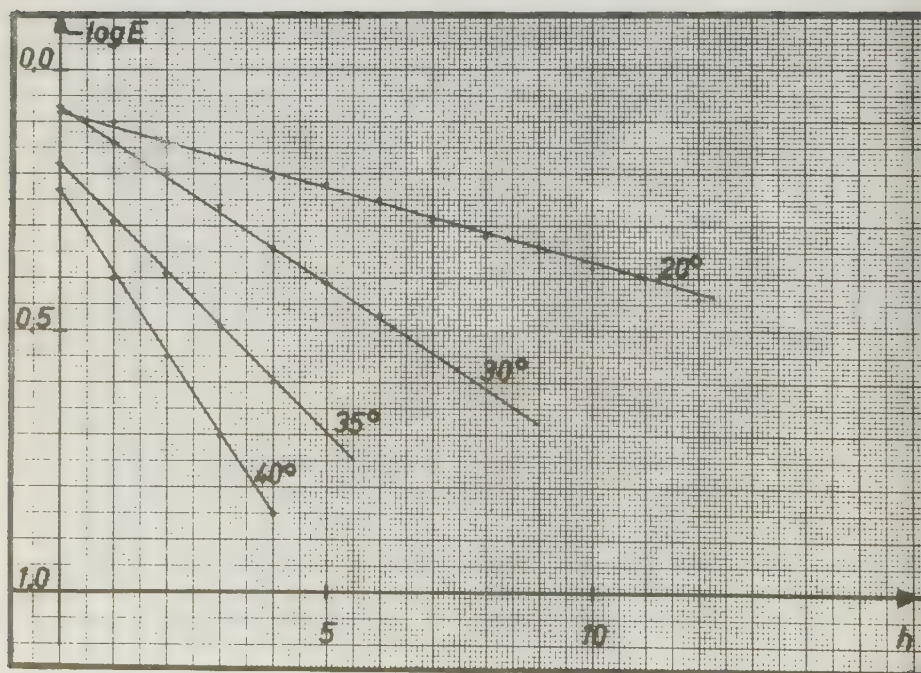


Abb. 8

Geschwindigkeitskonstanten der 1-Pyrazolinbildung bei verschiedenen Temperaturen.

Aus dem Anstieg der Geraden in Abb. 8 ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten graphisch ermitteln. Folgende Werte wurden errechnet:

$$k_0 = 0,0109 \text{ h}^{-1} \quad (\text{extrapoliert})$$

$$k_{20} = 0,069 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{25} = 0,107 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{30} = 0,158 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{35} = 0,238 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{40} = 0,354 \text{ h}^{-1}$$

Die daraus zu erhaltenen Halbwertszeiten sind folgende:

<u>T</u>	<u>t_{1/2}</u>
0° C	63,5 h
20° C	10,0 h
25° C	6,5 h
30° C	4,4 h
35° C	2,8 h
40° C	1,95 h

Aus den Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Temperaturen läßt sich die Aktivierungsenergie mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung bestimmen:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E \text{ (akt.)}}{2,303 \cdot R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Die graphische Darstellung von k in Abhängigkeit von 1/T ergibt eine Gerade (Abb. 9)

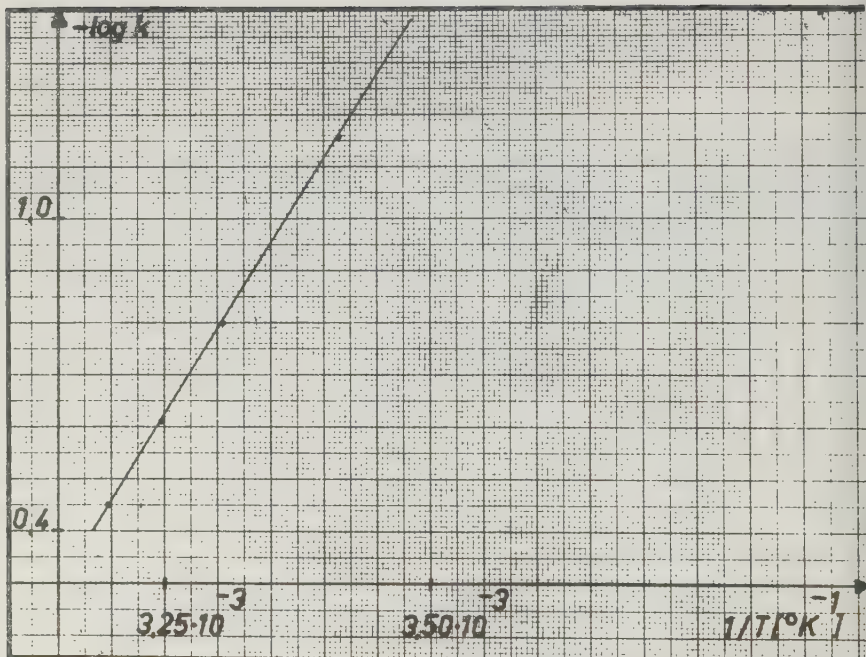


Abb. 9 Arrhenius-Funktion: $-\lg k = f(1/T)$

Aus der Arrhenius-Gleichung wurde die Aktivierungsenergie errechnet:

$$E \text{ (akt.)} = \underline{15,0 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}}$$

Die Aktivierungsentropie der Pyrazolinbildung lässt sich aus den beiden folgenden Gleichungen ableiten:

$$k_T = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^*}{R \cdot T}}$$

$$\Delta H^* = E \text{ (akt.)} - RT$$

k_T = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
bei der Temperatur T (sec^{-1})

ΔS^* = Aktivierungsentropie (cal)

ΔH^* = Aktivierungsenthalpie (cal)

Durch Kombination der beiden gegebenen Gleichungen und nach Einsetzen der Konstanten, läßt sich folgende Beziehung erhalten ¹¹⁴⁾:

$$\Delta S_T^* = 4,576 (\lg k_T - 10,753 - \lg T + \frac{E(\text{akt.})}{4,576 \cdot T})$$

Für die Berechnung sind gegeben:

$$k_{25} = 0,107 \text{ h}^{-1} = 2,98 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$T = 298^\circ\text{K}$$

$$E(\text{akt.}) = 15000 \text{ cal/Mol}$$

Es ergibt sich hieraus nach Einsetzen in die obige Gleichung:

$$\Delta S^* = - 31 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \text{ (für } 298^\circ\text{K)}$$

Die stark negative Aktivierungsentropie entspricht den Erwartungen für eine intramolekulare Cycloaddition

8. Zusammenfassung der Ergebnisse

Untersuchungen über intramolekulare Reaktionen bei verschiedenen Carbensystemen brachten folgende Ergebnisse:

1. Tert.-Butyloxycarbonyl-carben reagiert in geringem Maße intramolekular unter Bildung von 8,8-Dimethylbutyrolacton, wenn es photolytisch erzeugt wird. Hauptreaktion ist intermolekulare C-H-Einschiebung mit dem Lösungsmittel zum Cyclohexylelessigsäure-tert.-butylester.

2. Die katalytische Zersetzung von Diazoessigsäureallylester mit Kupfer liefert unter intramolekularer Addition cis-1-

Hydroxymethyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-lacton. Dimerisierung zu Malein- und Fumarsäurediallylester tritt als Nebenreaktion auf.

Bei Konkurrenzversuchen in Gegenwart von Cyclohexen ist keine Bevorzugung der intramolekularen Reaktion zu beobachten. Der Allylrest verhält sich nahezu wie ein unabhängiges Olefin.

Die Photolyse ergab keine Addition, sondern nur C-H-Einschiebung in das Lösungsmittel.

3. Bei Diazobrenztraubensäureallylester konnte kein intramolekulares Additionsprodukt nachgewiesen werden. Diese Verbindung bevorzugt Wolff-Umlagerung zum Keten, das dann Sekundärreaktionen eingeht.

4. o-Allyloxy-phenyldiazomethan reagiert beim Belichten unter intramolekularer C-H-Einschiebung zum 2-Vinyl-cumaran und durch intramolekulare Addition zum Cyclopropa[c](1)-benzopyran. Die Bildung von [1]Benzopyrano[4,3-c]-1-pyrazolin durch unimolekulare 1,3-dipolare Addition wurde nachgewiesen und die Kinetik der Reaktion untersucht.

9. Beschreibung der Versuche

Gaschromatographie:

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurden verschiedene Geräte benutzt:

a) Fraktometer F6 (Bodenseewerk Perkin-Elmer u. Co)

Säulen: Type O (15% Silikonfett DC auf Celite 545; Länge 2m)

Type A (15% Di-n-decylphthalat auf Chromosorb R;
Länge 2m)

Type 1G3 (Golay-Säule mit Polypropylenglykol;
Länge 50m)

Type 1G27 (Golay-Säule mit Polyphenyläther; Länge 50m)

Schreiber: Kompensograph (Siemens)

Trägergas: Wasserstoff bei Verwendung eines WLD

Stickstoff bei Verwendung eines FID

b) Gaschromatograph GC2 (Beckmann Instruments, Inc.)

Säulen: Type HIV (20% Silikon 550 auf Sterchamol; Länge 4m)

Type HVIII (15% Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur;
Länge 4m)

Schreiber: Linecomp (Hartmann und Braun AG)

Integrator: Instron Modell A80 (Instron Eng. Corp.)

Trägergas: Wasserstoff

c) Aerograph Modell A90-P3 (Wilkens Instrument and Research, Inc.)

Säule: Carbowax-20M (20% Carbowax auf Chromosorb W; Länge 6m)

Trägergas: Wasserstoff oder Helium

Die Auswertung der Gaschromatogramme geschah durch Berechnung der Peakflächen aus Halbwertsbreite x Höhe, die quantitative Ausbeutebestimmung nach der Methode des inneren Standard (i.St.)¹¹⁵⁾. Die Retentionszeiten werden als Absolutwerte in Minuten (t), oder als Relativwerte (t_r) bezogen auf einen Standard angegeben.

Infrarotspektren:

Die IR-Spektren wurden bei Flüssigkeiten als Film, bei Feststoffen als Nujolanreibung gemessen.

Gerät: Infracord (Bodenseewerk Perkin-Elmer u.Co.)

Bandenintensitäten: schwach (w), mittel (m), stark (s) sehr stark (ss)

Schwingungstypen: V=Valenzschwingung, P=Pendelschwingung,
K=Kippschwingung

Ultraviolettspektren:

UV-Spektren wurden in einer 1 cm Quarzküvette als verdünnte Lösungen gemessen. Die Lösungsmittel werden bei den jeweiligen Spektren angegeben.

Gerät: Registrierendes Spektralphotometer RPQ 20A (Carl Zeiss)

Die Küvette konnte mit einem Ultra-Thermostaten (Messgeräte-werk Lauda) auf $\pm 0,1^{\circ}$ genau thermostatisiert werden.

Kernresonanzspektren:

Die Lösungsmittel für die Kernresonanzmessungen sind ebenfalls bei den einzelnen Verbindungen angegeben. Tetramethylsilan (TMS) diente als innerer Standard zur Eichung (0 ppm).

Gerät: Varian A60 (Varian Assoc.)

Schmelzpunkte:

Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Heiztischmikroskop ausgeführt und sind nicht korrigiert.

Gerät: Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert, Wien)

Photolyse:

Zur Photolyse wurde ein Quecksilberhochdruckbrenner von ca. 70 Watt benutzt.

Gerät: Tauchlampe Q81 der Quarzlampengesellschaft Hanau

Reaktionen und Vergleichssubstanzen

Diazoessigsäure-tert.-butylester(I) $C_6H_{10}O_2N_2$ MG:142,16

Diese Verbindung entsteht bei der Nitrosierung von Glykokoll-tert.-butylester nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren 116-118).

Kp.: 46-48°/9 mm

n_D^{20} : 1,4551

Photolyse des Diazoessigsäure-tert.-butylesters

In einer Photolyseapparatur 119) werden eine Lösung von 14,2g (0,1 Mol) Diazoessigsäure-tert.-butylester in 70 ml abs. Cyclohexan unter Rühren 12h lang belichtet. Das Lösungsmittel wird nach beendeter Reaktion mit einem Rotationsverdampfer im Vacuum entfernt und das Rohprodukt, ein gelbbraunes Öl, im Ölpumpenvacuum (1mm) destilliert. Der nicht destillierbare Rückstand ist ein braunes Harz.

Ausbeute: 4,2g = 48% d.Th.

Die Trennung der Reaktionsprodukte geschieht mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie.

GC:4m Di-n-nonylphtalat-Säule(HVIII), 160°, H_2 :100 ml/min (Analyt.)

Produkte	Rel. Ausbeute	Retention	
		t(min)	t _r
8,8-Dimethylbutyrolacton	9,5%	1,8	1,0
Cyclohexylessigsäure-tert.-butyl-ester	90,5%	3,6	2,0

6m Carbowax 20 M-Säule, 200°, H_2 :180 ml/min (Präpar.)

Die Spektren und Retentionszeiten stimmten bei den beiden Reaktionsprodukten mit denen authentischer Proben überein.

4-Hydroxy-4-methyl-pentansäurelacton(II) $C_6H_{10}O_2$ MG:114,15

(8,8-Dimethylbutyrolacton)

Die Verbindung wird dargestellt ausgehend von Lävulinsäure-äthylester ^{120,121)} und anschließende Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid zum 8,8-Dimethylbutyrolacton ¹²²⁾. Ein anderer möglicher Syntheseweg geht aus vom β -Isocapro lacton ¹²³⁾.

Kp.: 201-206°

95°/20mm

88-89°/12mm

n_D^{20} : 1,4335

IR: 1770 cm^{-1} (ss) =C=O

Cyclohexylessigsäure-tert.-butylester(III) $C_{12}H_{22}O_2$ MG:198,20

1. Cyclohexylessigsäurechlorid ¹²⁴⁾:

Ein 100 ml-Dreihalskolben wird mit Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter (mit IR-Strahler heizbar) und Heizpilz ausgerüstet.

Im Reaktionsgefäß werden 30g (0,25 Mol) Thionylchlorid zum Sieden erhitzt und zu dem siedenden Chlorid nach und nach 24,8g (0,175 Mol) geschmolzene Cyclohexylessigsäure (Fp.:33°) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1h am Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird im Vacuum entfernt, wobei letzte Reste durch mehrmalige Zugabe von Chloroform und Abdampfen im Vacuum beseitigt werden. Da die Substanz beim Destillieren im Vacuum sehr stark schäumt, ist es zweckmäßig mit fächernder Flamme zu destillieren.

Ausbeute: 16,3g = 48% d.Th.

Kp.: 95-96°/21mm

2. Cyclohexylessigsäure-tert.-butylester:

In einem 100 ml-Rundkolben werden unter guter Kühlung 16g (0,1 Mol) Cyclohexylessigsäurechlorid, 10g Pyridin und 7,4g (0,1 Mol) Tert.-Butanol miteinander vermischt. Die Veresterung vollzieht sich in exothermer Reaktion, wobei Pyridinhydrochlorid ausfällt. Man versetzt mit Wasser, schüttelt den sich abscheidenden Ester nach dem Abtrennen mit Wasser und zur Entfernung des Pyridins mit etwas verd. Salzsäure aus, trocknet über wasserfreiem Magnesiumsulfat, und destilliert. Auch diese Verbindung schäumt stark beim Destillieren.

Ausbeute: 15,4g = 78% d.Th.

Kp.: 102-103°/12 mm

n_D^{20} : 1,4422

Analyse: $C_{12}H_{22}O_2$ (198,30) Ber.: C 72,70 H 11,10

Gef.: C 72,41 H 10,81

IR: 1739 cm^{-1} (ss) =C=O

Oxalsäurediallylester(IV) ¹²⁵⁾ $C_8H_{10}O_4$ MG:170,17

In einem mit Wasserabscheider und Rückflußkühler versehenen 2ltr.-Kolben werden 256g = 320 ml (4,4 Mol) Allylalkohol, 180g (2 Mol) Oxalsäure und 4g p-Toluolsulfonsäure in 400 ml Benzol gelöst, und solange am Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Man kühlt ab, wäscht die Benzollösung drei Mal mit 100 ml Wasser, drei Mal mit je 100 ml ges. Natriumbikarbonatlösung und dann nochmals mit drei 100 ml-Portionen Wasser. Die Benzollösung wird über Natriumsulfat getrocknet, das Benzol im Vacuum mit dem Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende Ester im Vacuum rektifiziert. Bei längerem Aufbewahren des Esters dient Hydrochinon (0,1%) als Stabilisator.

Ausbeute: 293g = 86% d.Th.

Kp.: 218°

85-86°/3 mm

n_D^{20} : 1,4481 (Lit.: 1,4468)

IR: 1754 cm^{-1} (s) =C=O
 1724 cm^{-1} (s) =C=O
 1639 cm^{-1} (m) -C=C-

Oxalsäuremonoallylester(K-Salz)(V) ¹²⁶⁾ $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ MG:168,20

293g (1,72 Mol) Oxalsäurediallylester, 169g (1,72 Mol) Kaliumacetat und 170 ml Wasser werden in einem 2L-Dreihalskolben bei 60° 2h lang sehr kräftig gerührt, sodaß sich der Ester und die wäßrige Phase dauernd gut durchmischen. Die Reaktion ist beendet, wenn nur noch eine Phase vorhanden ist. Die Lösung des Kaliumsalzes wird abgekühlt, in einem Becherglas mit 500 ml Methanol versetzt und durch Zugabe von Äther das Salz ausgefällt. Nach dem Filtrieren im Vacuum durch ein nicht zu enges Filter, erhält man schuppenförmige Kristalle. Getrocknet wird im Vacuumexsiccator über Blaugel.

Ausbeute: 203g = 71% d.Th.

Fp.: 215-216° (Zers.)

IR: 1724 cm^{-1} } =C=O
 1639 cm^{-1} }

Oxalsäuremonoallylesterchlorid(VI) ¹²⁷⁾ $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$ MG:148,56

In einem 2L-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler (mit CaCl_2 -Trockenrohr) und Tropftrichter suspendiert man 203g (1,22 Mol) feinst gepulvertes Kaliumsalz des Oxalsäuremonoallylesters in 800 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff. Zu der zum Sieden erhitzten Suspension werden 95g (0,61 Mol) Phosphoroxychlorid zugetropft und nach beendetem Eintropfen noch 3h lang nachgerührt. Das ausgeschiedene KCl und KPO_3 wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit abfiltriert und im Filtrat das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Das zurückbleibende Säurechlorid wird über eine

kleine Vigreux-Kolonne im Vacuum destilliert, wobei durch die Siedekapillare trockener Stickstoff gesaugt wird.

Ausbeute: 81g = 44% d.Th.

Kp.: 64-67°/28 mm

n_D^{20} : 1,4390

Analyse: $C_5H_5O_3Cl$ (148,56) Ber.: Cl 23,8

Gef.: Cl 22,2 (Aufschluß in der
Bombe)

Cl 21,5 (nach Hydrolyse)

IR: 1786-1739 cm^{-1} (ss) =C=O

Diazobrenztraubensäureallylester(VII) ¹²⁸⁾ $C_6H_6O_3N_2$ MG:154,14

1. Diazomethanlösung ¹²⁹⁾

Aus 35g (0,35 Mol) N-Nitrosomethylharnstoff 130 ml 40 proz. KOH und 350 ml Äther wird eine Lösung von Diazomethan bereitet und diese über KOH getrocknet.

2. Diazobrenztraubensäureallylester

Zu einer wie oben dargestellten Diazomethanlösung wird in einem 500 ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr ausgestattet ist, und in einem Dewar-Gefäß auf -30° gekühlt wird, eine Lösung von 14,8g (0,1 Mol) Oxalsäureallylesterchlorid, in 50 ml Äther gelöst, zugetropft. Während des Eintropfens fällt der Diazobrenztraubensäureallylester bereits als hellgelbes Pulver aus. Nachdem alles Säurechlorid eingetropft worden ist, wird die Lösung langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei sich die Diazoverbindung wieder auflöst. Das Lösungsmittel wird bis auf ca. 100 ml im Vacuum entfernt und die zurückbleibende gelbe Lösung auf -70° abgekühlt. Die sich abscheidende Diazoverbindung wird schnell abgenutscht, mit etwas kaltem Äther gewaschen, trockengesaugt und im Kühlschrank aufbewahrt.

Zur weiteren Reinigung wird die Substanz im Vacuum (1 Torr) bei max. 40-45° sublimiert. Man erhält zitronengelb gefärbte

Kristalle.

Ausbeute: 66g = 80% d.Th.

Fp.: 49°

Analyse: $C_6H_6O_3N_2$ (154,14) Ber.: C 46,76 H 3,93 N 18,18

Gef.: C 46,94 H 4,02 N 18,19

IR: 3100 cm^{-1} (w) $-CH=CH_2$ (V)

2183 cm^{-1} (w)

2165 cm^{-1} (s)

2105 cm^{-1} (s)

1739 cm^{-1} (s) Ester- $=C=O$

1653 cm^{-1} (m) $C=C$ (V)

1629 cm^{-1} (s) Keto- $=C=O$

1736 cm^{-1} (m) "

1377 cm^{-1} (s)

1357 cm^{-1} (s)

NMR: 4,75 ppm Mult. (2H) in CCl_4

5,2- 5,65 " " (2H)

5,75-6,15 " " (1H)

6,25 " Sing. (1H)

Zersetzung des Diazobrenztraubensäureallylesters

1. In Cyclohexan mit Cu

In einem 1L-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, KPG-Rührer und Heizpilz werden 4,6g (0,03 Mol) Diazobrenztraubensäureallylester in kleinen Portionen in 500 ml siedendes Cyclohexan eingetragen, in dem 20g mit Zink gefälltes Kupfer suspendiert ist. Die Reaktionsdauer beträgt 5h. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vacuum entfernt. Es hinterbleibt ein hochviskoses rotbraunes Öl, welches nach längerem Stehen teilweise fest wird. Die gaschromatographische Untersuchung ergab eine große Zahl von flüchtigen Reaktionsprodukten, die nicht voneinander zu trennen waren. Auch die Säulenchromatographie an Aluminiumoxid und Kieselgel erbrachte keine Auftrennung.

Ausbeute: 2,5g = 66% d.Th.

GC: 2m Di-n-decylphthalat-Säule(A), 170°, H₂:140 ml/min.

Produkte: nicht identifiziert

2. In Cyclohexan-Äther mit Cu

In der gleichen Apparatur wie unter 1 beschrieben werden 4,6g (0,03 Mol) Diazoverbindung, in 50 ml Äther gelöst, in siedendes Cyclohexan eingetropft. Die Reaktionsdauer ist 6h.

Ausbeute: 2,2g = 58% d.Th.

Nach Destillation: 1,2g = 32% d.Th.

GC: wie unter 1 (analyt.)

6m Carbowax 20 M-Säule, 200°, He:180 ml/min (präp.)

Produkte: Hauptprodukt war Malonsäureallyläthylester
(Retention: t = 5,8 min, analyt.)

Identifizierung: Nach Abtrennung mit einem präparativen Gaschromatographen wurde das Produkt mit einer synthetisierten Probe der Verbindung verglichen.

3. In Propylalkohol mit CuSO₄

In einem 100 ml-Rundkolben mit Rückflußkühler werden 2,3g (0,015 Mol) Diazoverbindung und 5g wasserfreies Kupfersulfat in 50 ml Propanol 5h am Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung wird allmählich rot und geht dann nach gelbbraun über. Es wird wie üblich aufgearbeitet.

Ausbeute: 1,3g = 69% d.Th.

Nach Destillation: 0,4g = 21% d.Th.

GC: wie unter 1

Produkte: Das Hauptprodukt war α -Propyloxy-brenztraubensäureallylester (Retention: t = 9,2 min)

Identifizierung: Eine Abtrennung mit einem präparativen Gaschromatographen war nicht möglich, da die Verbindung sich bei benötigter höherer Temperatur zersetzte.

4. In Propylalkohol

Diese Umsetzung wird ganz analog der vorherigen ausgeführt,

jedoch ohne Katalysator. Die Reaktionsdauer beträgt 16h.

Ausbeute: 1,4g = 74% d.Th.

GC: wie unter 1

Produkte: Ein großer Teil der Diazoverbindung hatte sich nicht umgesetzt. Ein kleiner Teil ging durch thermische Wolff-Umlagerung in Malonsäureallylpropylester (Retention: $t=12,7\text{min}$) über. Überführung in Malonsäuredipropylester durch Hydrierung mit Platinoxid in Äther und Vergleich der Retentionszeit ($t=12,5\text{min}$) mit einem auf anderem Wege erhaltenen Präparat lieferte den Identitätsbeweis.

5. In Propylalkohol mit Perchlorsäure

In einem 100 ml-Dreihalskolben werden 50 ml Propanol mit 1 ml 70 proz. Perchlorsäure versetzt und in die Mischung eine Lösung von 2,3g (0,015 Mol) Diazobrenztraubensäureallylester in 30 ml Propanol gelöst eingetropft. Nach beendeter Reaktion werden die Reaktionsprodukte in Äther aufgenommen und der Alkohol mit Wasser ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird mit Natriumbikarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, und nach Entfernen des Lösungsmittels gaschromatographisch analysiert.

Ausbeute: 1,6g = 84,5% d.Th. Nach Destillation: 1,1g = 58% d.Th.

GC: wie unter 1

Produkte: Hauptprodukt war der α -Propyloxy-brenztraubensäureallylester (Retention: $t = 9,2\text{ min}$)

Identifizierung: Die Verbindung war identisch mit der bei der Umsetzung unter 3 mit CuSO_4 in Propanol erhaltenen Substanz.

6. Photolyse in Äther

In einem Quarzgefäß werden 0,73g (0,005 Mol) der Diazoverbindung in 12 ml Äther über Nacht belichtet. Der entstehende Stickstoff wird volumetrisch gemessen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein orange-gelbes Öl zurück.

Ausbeute: 0,4g = 63,5% d.Th.

GC: wie unter 1

Produkt: Malonsäureallyläthylester war das Hauptprodukt
(Retention: $t = 5,8$ min).

Identifizierung: Identische Retentionszeit mit einem Vergleichs-
präparat wurde nachgewiesen.

7. Photolyse in Propanol

Diese Reaktion wird wie unter 6 mit 0,73g (0,005 Mol) der
Diazoverbindung in 12 ml Propanol ausgeführt.

Ausbeute: 0,48g = 76% d.Th.

GC: wie unter 1

Produkte: Hauptprodukt war Malonsäureallylpropylester
(Retention: $t = 12,7$ min).

Identifizierung: Die Substanz wurde durch Hydrierung in Äther
mit Platinoxid in Malonsäuredipropylester (Retention: $t=12,5$ min)
verwandelt und dann mit einer authentischen Probe gaschromato-
graphisch verglichen.

8. Photolyse in Äthanol

Es werden 0,73g (0,005 Mol) der Diazoverbindung in 12 ml abs.
Äthanol belichtet und wie üblich aufgearbeitet und analysiert.

Ausbeute: 0,42g = 66,5% d.Th.

GC: wie unter 1

Produkte: Hauptprodukt war Malonsäureallyläthylester
(Retention: $t = 5,8$ min).

Identifizierung: Vergleich mit einer synthetisierten Probe
und Identität der Verbindung mit dem Photolyseprodukt in Äther.

Malonsäuredipropylester(VIII) $C_9H_{16}O_4$ MG:188,22

Die Substanz wird dargestellt nach der üblichen Veresterungs-
methode aus Malonsäure und Propylalkohol ¹³⁰).

Kp.: 228°

GC: 2m Di-n-decylphtalat-Säule(A), 170°, H₂: 140 ml/min,

Retention: t = 12,5 min.

Malonsäureallyläthylester(IX) C₈H₁₂O₄ MG:172,18

1. Malonsäureäthylester

Aus Malonsäurediäthylester läßt sich durch partielle Verseifung mit KOH das Kaliumsalz des Halbesters darstellen ¹³¹).

Dieses wird durch Behandlung mit Salzsäure in die freie Säure überführt ¹³²).

2. Malonsäureallyläthylester

13,2g (0,1 Mol) Malonsäureäthylester, 6g Allylalkohol und eine Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure werden in 100 ml Benzol gelöst.

In einem 250 ml-Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider und Rückflußkühler wird die Mischung solange erhitzt bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Die Benzollösung wird mit etwas Natriumbikarbonatlösung gewaschen, mit Wasser ausgeschüttelt, und nach dem Trocknen über Natriumsulfat das Lösungsmittel im Vacuum entfernt. Der zurückbleibende Ester wird über eine kleine Vigreux-Kolonne im Vacuum rektifiziert.

Ausbeute: 14,5g = 84% d.Th.

Kp.: 98-99°/9 mm

n_D²⁰: 1,4320

Analyse: C₈H₁₂O₄ (172,18) Ber.: C 55,81 H 7,02

Gef.: C 55,24 H 6,78

GC: 2m Di-n-decylphtalat-Säule(A), 170°, H₂: 140 ml/min,

Retention: t = 5,8 min

IR: 1754 cm⁻¹ (s) =C=O

1724 " (s) "

1639 " (m) =C=C=

NMR: 1,3 ppm Tripl. (3H) in CCl_4
 3,28 ppm Sing. (2H)
 4,15 ppm Quadr. (2H)
 4,60 ppm Mult. (2H)
 5,1-5,50 ppm Mult. (2H)
 5,6-6,20 ppm Mult. (1H)

o-Allyloxy-benzaldehyd(X) ¹³³⁾ $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ MG: 162,19

In einem mit Heizpilz, Rückflußkühler und Flügelrührer versehenen 2L-Dreihalskolben werden eine Mischung von 244g (2 Mol) Salicylaldehyd, 800 ml abs. Äthanol, 280g (2 Mol) K_2CO_3 und 242g Allylbromid unter starkem Rühren 4h am Rückfluß erhitzt. Man gießt dann die grüngelb gefärbte Reaktionsmischung in 2Ltr. kaltes Wasser und extrahiert diese Suspension erschöpfend mit Äther. Die Ätherlösung wird mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer im Vacuum entfernt und das zurückbleibende braune Öl über eine Vigreux-Kolonne im Vacuum in N_2 -Atmosphäre destilliert. Der übergehende ölige Aldehyd ist nach einmaliger Destillation noch schwach gelb gefärbt. Zweimalige Destillation liefert ein farbloses Produkt.

Ausbeute: 250g = 77% d.Th. = 86% d.Lit.

Kp.: $130^\circ/10$ Torr $108-110^\circ/0,6$ Torr

n_D^{20} : 1,5500

GC: 2m Di-n-decylphthalat-Säule(A), 170° , H_2 : 120ml/min
 Retention: t = 14,5 min

IR: 3040 cm^{-1} (w) $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (V)
 1681 " (ss) $=\text{C}=\text{O}$
 1653 " (m) $\text{C}=\text{C}$ (V)
 1603 " (ss) Aromat
 1418 " (m) $=\text{CH}_2$ (P)
 1235 " (s) $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$
 990 " (s)
 930 " (m)
 758 " (ss) o-Subst.

Die für die Allyläthergruppierung charakteristischen Absorptionen werden bei den folgenden Derivaten nicht mehr wiederholt, da sie bis auf kleine Verschiebungen gleich bleiben. Die weiteren IR-Spektren betrachten nur Veränderungen der Aldehydgruppe

o-Allyloxy-benzaldehydtosylhydrazon(XI) ^{134,135)}

$C_{17}H_{18}O_3N_2S$ MG:330,41

In einem 1L-Becherglas werden 37g (0,2 Mol) p-Toluolsulfonsäurehydrazid ¹³⁶⁾ in 400 ml Methanol gelöst. Man gibt zu der Lösung unter Rühren nacheinander 20 ml 2n-HCl und 32g (0,2 Mol) o-Allyloxy-benzaldehyd, wobei sich die Lösung gelb verfärbt. Die Reaktionsmischung erwärmt man auf 50° und läßt langsam erkalten. Das Tosylhydrazon scheidet sich dabei in büschelförmigen Nadeln ab. Es wird abgenutscht, und durch Zugabe von Wasser zum Filtrat die Fällung des Tosylates vervollständigt. Nach erneuter Filtration wird das Tosylat mehrmals mit Wasser gewaschen und dann im Exsiccator getrocknet. Die Verbindung kann aus CH_3OH/H_2O umkristallisiert werden.

Ausbeute: 54g = 82% d.Th.

Fp.: 119°

Analyse: $C_{17}H_{18}O_3N_2S$ (330,41) Ber.: C 61,80 H 5,49 N 8,48

Gef.: C 61,94 H 5,44 N 8,61

IR: 3125 cm^{-1} (m) -NH-

1613 " -CH=N-

o-Allyloxy-benzaldehydhydrazon(XII) ⁷⁾ $C_{10}H_{12}N_2O$ MG:176,22

9,6g (0,06 Mol) o-Allyloxy-benzaldehyd werden, in 50 ml Äther gelöst, in einem 100 ml Rundkolben unter Rühren mit einem Magnetührer mit 5 ml $N_2H_4 \cdot H_2O$ (92%ig) versetzt, und bei -10° solange gerührt, bis das anfangs ölige Hydrazon als weisses kristallines Pulver ausfällt. Setzt die Kristallisation nicht ein, so ist Abkühlen auf -70° zur Bildung von Kristallkeimen nötig.

Die weiße kristalline Masse wird schnell abgesaugt und zweimal mit Äther gewaschen. Das Hydrazon zerfließt schnell an der Luft unter teilweiser Bildung von Azin.

Ausbeute: 9,1g = 88,5% d.Th.

Fp.: ca. 35°

IR: 3333 cm^{-1} (m) $-\text{NH}_2$
1613 " (m) $-\text{CH}=\text{N}-$

o-Allyloxy-benzaldoxim(XIII) ¹³⁷⁾ $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ MG:177,21

In einem 800 ml-Becherglas versetzt man 16,2g (0,1 Mol) o-Allyloxy-benzaldehyd mit 100 ml 20proz. Natronlauge. Gibt man zu dieser gelbgrün gefärbten Mischung portionsweise unter dauerndem Umrühren 8g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, so bildet sich in schwach exothermer Reaktion das Oxim und die gefärbte Ölschicht verschwindet. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, die alkalische Lösung mit 50ml Äther zur Entfernung ätherlöslicher Anteile ausgeschüttelt, und das Oxim durch Einleiten von CO_2 ausgefällt. Das Oxim fällt in den meisten Fällen als klumpige Kristallmasse an. Sollte es sich zunächst ölig abscheiden, so wird die Kristallisation durch Zugabe von etwas Trockeneis eingeleitet. Nach der Vacuumfiltration wird die erhaltene Kristallmasse in einem Mörser mit kaltem Wasser sehr fein verrieben und nach dem Abnutschen mehrmals mit Wasser gewaschen.

Zuletzt trocknet man das erhaltene Produkt im Vacuumexsiccator über Blaugel und schließlich über Phosphorpentoxid.

Das Oxim ist für die Reduktion mit LiAlH_4 meistens rein genug. Es kann bei Bedarf aus Petroläther (Kp.:60-70°) umkristallisiert werden. Man erhält rautenförmige Blättchen.

Ausbeute: nahezu quantitativ

Fp.: 40°

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (177,21) Ber.: C 67,78 H 6,26 N 7,91
Gef.: C 68,14 H 6,36 N 8,63

IR: 3226 cm^{-1} (m) $-\text{N}-\text{OH}$ breite Absorption
1613 " (m) $-\text{CH}=\text{N}-$

o-Allyloxy-benzylaminhydrochlorid(XIV) ¹³⁸⁾

$C_{10}H_{13}NO \cdot HCl$ MG:199,69

35g (0,2 Mol) o-Allyloxy-benzaldoxim werden in 100 ml abs. Äther gelöst und langsam (1Tr./sec.) in Stickstoffatmosphäre zu einer Suspension von 15g $LiAlH_4$ in 400 ml abs. Äther zutropft, die sich in einem mit Rührer, Rückflußkühler (mit $CaCl_2$ -Rohr) und Heizpilz versehenen 1L-Dreihalskolben befindet. Die Reduktion verläuft exotherm. Nach beendetem Zutropfen wird die Suspension noch 5h am leichten Sieden gehalten, um die Reaktion zu vervollständigen. Der entstandene $LiAlH_4$ -Komplex fällt nach einiger Zeit als graues Granulat an und wird durch langsame Zugabe nachfolgender Reagenzien zu der kräftig gerührten Mischung zerstört:

1) 8 ml kaltes Wasser, 2) 6 ml 20proz. NaOH, 3) 28 ml kaltes Wasser.

Nach Beendigung dieses Arbeitsganges wird noch 15 min. nachgerührt und der das Amin enthaltene Äther durch Absaugen vom entstandenen flockigen Niederschlag getrennt.

Die Ätherphase wird von der alkal.-wäßrigen Phase getrennt. Niederschlag und wäßrige Phase werden nochmals mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherextrakte über K_2CO_3 getrocknet. In die eisgekühlte ätherische Aminlösung wird über H_2SO_4 getrocknetes HCl-Gas eingeleitet, wobei das Aminhydrochlorid in flockiger Form abgeschieden wird. Es wird abgesaugt, mit Äther frei von HCl gewaschen, und im Exsiccator über Blaugel getrocknet.

Ausbeute: 16g = 40% d.Th.

Fp.: 156° (subl.)

IR: 3000 cm^{-1} breite Absorption (s)

1613 " (m) NH_3^+

1290 " (m) "

769 " (s) "

o-Allyloxy-benzylharnstoff(XV) ¹³⁹⁾ $C_{11}H_{14}N_2O_2$ MG:206,25

Eine Lösung von 20g (0,1 Mol) o-Allyloxy-benzylaminhydrochlorid und 8,5g (0,1 Mol) KOCN in 200 ml Wasser, werden in einem 600 ml-Becherglas nahe zum Sieden erhitzt, wobei sich der Harnstoff nach kürzer Zeit kristallin abscheidet. Man kühlt im Eisbad und saugt die Kristalle ab. Der Harnstoff wird dann aus heißem Wasser evtl. unter Zusatz von etwas Aktivkohle umkristallisiert und über Blaugel getrocknet. Der Harnstoff kristallisiert in feinen Nadeln.

Ausbeute: 18g = 87% d.Th.

Fp.: 120°

Analyse: $C_{11}H_{14}N_2O_2$ (206,25) Ber.: C 64,05 H 6,84 N 13,59

Gef.: C 64,00 H 6,81 N 13,89

IR: 3472 cm^{-1} (m) } -NH₂
 3344 " (m) }
 3125 " (m) -NH-
 1667 " (s) =C=O

o-Allyloxy-N-nitrosobenzylharnstoff(XVI) ¹⁴⁰⁾

$C_{11}H_{13}N_3O_3$ MG:235,25

In einem mit Magnetrührer versehenen 25 ml Erlenmeyer-Kolben werden 2g (0,01 Mol) o-Allyloxy-benzylharnstoff in 10 ml Eisessig gelöst und durch langsame Zugabe einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2g NaNO₂ bei 0° nitrosiert. Nach beendetem Eintropfen der Nitritlösung wird noch 15 min. gerührt und die gelbgrüne Lösung mit Eiswasser versetzt. Der Nitrosoharnstoff scheidet sich dabei teils als gelbes Öl ab, welches durch Rühren nach kurzer Zeit fest wird. Nach dem Absaugen wird der Nitrosoharnstoff in Äther aufgenommen und mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, um anhaftende Essigsäure zu entfernen. Die Ätherlösung wird nochmals mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Na₂SO₄ das Lösungsmittel im Vacuum entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus viel Petroläther (Kp.: 60-70°) oder Essigester/Petroläther erhält man den Nitrosoharnstoff in gelben Nadeln.

Ausbeute: 1,8g = 77% d.Th.

Fp.: 70°

Analyse: $C_{11}H_{13}N_3O_3$ (235,24) Ber.: C 56,17 H 5,57 N 17,86
Gef.: C 56,44 H 5,67 N 17,77

IR: 3472 cm^{-1} (m) } $-NH_2$
3344 " (m) }
1754 " (s) =C=O

o-Allyloxy-phenyldiazomethan(XVII) $C_{10}H_{10}N_2O$ MG:174,21

Bemerkung: Die unverdünnte Diazoverbindung ist mit Vorsicht zu handhaben, da sie heftig verpuffen kann. Lösungen der Substanz sind gefahrlos zu gebrauchen.

1. Darstellung aus dem Tosylhydrazon mit $NaOCH_3$:

50 ml "Monoglyme" oder "Diglyme" dienen als Lösungsmittel für 6,3g (0,02 Mol) o-Allyloxy-benzaldehydtosylhydrazon. Die Lösung wird in einem 250 ml-Rundkolben im Wasserbad unter Rührung mit einem heizbaren Magnetrührer nach Zugabe von 2g $NaOCH_3$ schnell(!) auf 50° erwärmt und auf dieser Temperatur solange belassen (5 min) bis die durch die Diazoverbindung rot gefärbte Lösung durch ausfallendes Sulfinat breiig wird. Diese rote Suspension wird in einem 500 ml Scheidetrichter auf 200 ml Eiswasser gegossen, welches mit 50 ml Pentan, oder einem anderen wasserunlöslichen Lösungsmittel, überschichtet ist, und gut geschüttelt. Die wäßrige Phase wird abgelassen und die rote Pentanlösung fünf Mal mit Eiswasser zur Entfernung wasserlöslicher Anteile gewaschen, von ausgefallenem Azin abfiltriert, und mit wasserfreiem Na_2SO_4 unter Rühren mit einem Magnetrührer bei 0° getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird die Diazolösung im Vacuum auf 10 ml eingengt und auf -30° abgekühlt. Noch vorhandene Verunreinigungen scheiden sich dabei in Form von gelben Flocken ab. Es wird filtriert und die voranstehende Reinigung solange wiederholt, bis beim Abkühlen keine nennenswerte Trübung mehr auftritt. Man trocknet zuletzt noch über KOH und kann nach Filtration die Diazoverbindung zu Reaktionen verwenden.

Ausbeute: 30-35% d.Th. (nach Titration mit Benzoesäure) 141)
25-30% d.Th. (N_2 -Entwicklung bei der Photolyse
bezogen auf Tosylhydrazon)

IR: 2088 cm^{-1} (s) mit Schulter bei 2083 cm^{-1} (s) $-\text{CH}=\text{N}_2$

UV: 485 nm in Pentan

305,4 nm mit Schulter bei 316 nm

279,3 nm mit Schulter bei 273,6 nm

2. Darstellung aus dem Hydrazon mit HgO

17,6g (0,1 Mol) o-Allyloxy-benzaldehydhydrazon werden in einem 500 ml-Rundkolben mit Magnetührung in 200 ml trockenem und peroxydfreiem Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung auf 0° abgekühlt. Man gibt dann 20g wasserfreies Na_2SO_4 und 30 Tropfen ges.-alkoholische KOH-Lösung hinzu. 50g gelbes HgO werden in Portionen so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 5° steigt. Ist alles Oxydationsmittel eingetragen, so filtriert man vom ausgeschiedenen Quecksilber ab und trocknet nach dem Einengen auf 50 ml die rote THF-Lösung nochmals über Na_2SO_4 . Bei der Reaktion entstehen beträchtliche Mengen Azin. Will man die Diazoverbindung in Pentan aufnehmen, so gibt man zu der THF-Lösung Pentan, schüttelt das THF mehrmals mit Wasser aus und trocknet wie beschrieben.

Ausbeute: 15% d.Th. (nach Titration mit Benzoesäure)
11% d.Th. (N_2 -Entwicklung bei der Photolyse
bezogen auf Hydrazon)

3. Darstellung aus dem N-Nitrosoharnstoff mit KOH

40 ml Glykoldimethyläther werden in einem 200 ml Erlenmeyer-Kolben mit 40 ml 50proz. KOH unterschichtet und das Gemisch unter Rühren mit einem Magnetührer auf 0° abgekühlt. In das gekühlte Zweiphasengemisch tropft man langsam 2,4g (0,01 Mol) o-Allyloxy-N-nitrosoharnstoff, gelöst in 10 ml Glykoldimethyläther, ein und rührt dabei heftig. Ein Teil des N-Nitrosoharnstoffes zersetzt sich unter Bildung der Diazoverbindung, wobei sich die organische Phase rot färbt. Ein beträchtlicher Teil

zersetzt sich jedoch unter Stickstoffabspaltung. Zu der Mischung gibt man anschließend in einem Scheidetrichter 20 ml kaltes Pentan, schüttelt, läßt die wäßrige Phase ab und wäscht die in Pentan gelöste Diazoverbindung fünf Mal mit Eiswasser. Man trocknet über Na_2SO_4 und zuletzt über KOH bei 0° . Die weitere Reinigung erfolgt wie unter 1.

Ausbeute: 21% d.Th. (nach Titration mit Benzoesäure)
14% d.Th. (N_2 -Entwicklung bei der Photolyse
bezogen auf N-Nitrosoharnstoff)

o-Allyloxy-benzaljodid(XVIII) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{J}_2\text{O}$ MG:400,00

Eine wie vorher beschrieben bereitete ätherische Lösung von o-Allyloxy-phenyldiazomethan wird bei 0° unter Rühren langsam soweit mit einer ätherischen Jodlösung versetzt, daß die rote Farbe der Diazoverbindung verschwunden ist. Die resultierende Lösung ist schwach gelb gefärbt. Wird sie einige Zeit im Dunkeln aufbewahrt, so färbt ausgeschiedenes Jod die Lösung braun. Eine versuchte Umsetzung des vermuteten Benzaljodids mit Li oder LiCH_3 in einer α -Eliminierungsreaktion führte zu keinem Ergebnis. Die direkte Darstellung des Dijodids durch Oxydation des Hydrazons mit Jod in Gegenwart von Triäthylamin gelang ebenfalls nicht, da sich das Dijodid beim Destillieren im Vacuum unter Abspaltung von Jod zersetzte.

Alkalische Thermolyse des o-Allyloxy-benzaldehydtosylhydrazons

1. Mit Kupfer als Katalysator

In einem mit 20 cm langem Luftkühler (verbunden mit einer Ätherbrücke und absteigendem Kühler), KPG-Rührer und Tropftrichter (mit Druckausgleich) versehenen 250 ml-Dreihalskolben, werden 9,4g (0,03 Mol) Tosylhydrazon, gelöst in 30 ml abs. "Diglyme", zu einer siedenden Suspension von 5g NaOCH_3 und 5g Kupfer in 100 ml abs. "Diglyme" nach erfolgtem Wärmeausgleich zugetropft. Das bei der Reaktion entstehende Methanol destilliert über die Ätherbrücke ab. Der abgespaltene Stickstoff wird in einer Gasmeßbürette aufgefangen. Nachdem

alles Tosylhydrazon eingetropft worden ist, wird noch 1/2h zum schwachen Sieden erhitzt und dann das Gemisch erkalten lassen. Das entstandene Sulfinat und der Katalysator werden abgesaugt und der Rückstand mit 100 ml Äther gewaschen. Das gelbbraune Filtrat wird mit 200 ml Wasser ausgeschüttelt, um alle wasserlöslichen Anteile aus dem Äther zu entfernen. Die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte wird dann noch fünf Mal mit je 20 ml Wasser ausgewaschen. Die Ätherphase wird mit Na_2SO_4 getrocknet und das nach Entfernen des Lösungsmittels im Vacuum (12 Torr) zurückbleibende braune Öl nach Destillation mit einer Ölpumpe (1 Torr) gaschromatographiert. Der größte Teil der Reaktionsprodukte ist nicht destillierbar und verharzt.

Ausbeute: 360 mg = 10,7% d.Th. an destilliertem Produkt

N_2 -Entwicklung: Ber.: 672 ml

Gef.: 170 ml = 25% d.Th. (bezogen auf
Tosylhydrazon)

GC: 4m Silikonsäule (HIV), 160° , H_2 : 24 ml/min.

Produkte	Rel.Ausbeute	Retention	
		t(min)	t_r
Nicht identifiziert	6%	2,0	0,74
2-Vinyl-2,3-dihydro-benzofuran	11%	2,7	1,00
Cyclopropa[c](1)-benzopyran	83%	3,9	1,44

Identifizierung der Produkte: Vergleich der Retentionszeiten mit authentischen Proben.

2. Ohne Zusatz von Katalysator

Dieser Versuch wird völlig analog dem vorangehenden ausgeführt, jedoch ohne Kupfer-Zusatz.

Ausbeute: 176 mg = 4% d.Th. an destilliertem Produkt

N₂-Entwicklung: Ber.: 672 ml

Gef.: 70 ml = 10,4% d.Th. (bezogen auf
Tosylhydrazon)

GC: 4m Silikonsäule (HIV), 160°, H₂: 24 ml/min.

Produkte	Rel.Ausbeute	Retention	
		t(min)	t _r
Nicht identifiziert	4%	2,0	0,74
2-Vinyl-2,3-dihydro benzofuran	13%	2,7	1,00
o-Allyloxy-toluol	2%	3,1	1,15
Cyclopropa[c](1)- benzopyran	81%	3,9	1,44

Identifizierung der Produkte: Wie voranstehend

Thermolyse des o-Allyloxy-phenyldiazomethans

Aus 10g (0,03 Mol) Tosylhydrazon wird eine Lösung von o-Allyloxy-diazomethan in 50 ml Methylcyclohexan bereitet und je 10 ml der Stammlösung (0,006 Mol) für die folgenden Versuche verwendet.

1. In siedendem Methylcyclohexan

In einem mit heizbarem Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 100 ml-Dreihalskolben werden 50 ml Methylcyclohexan (Kp.:100°) zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung tropft man langsam (1Tr./2sec.) 10 ml der oben dargestellten Diazolösung. Nach beendeter Umsetzung erhält man eine gelb gefärbte Lösung, welche nach Abziehen des Lösungsmittels im Vacuum, gaschromatographiert wird.

Ausbeute: 18%(Tetralin als i.St.) an flüchtigen Produkten

GC: 4m Di-n-nonylphtalatsäule (HVIII), 160°, H₂:100 ml/min.

Produkt: Cyclopropa[c](1)-benzopyran (Retention: $t=4,2\text{min}$)

Identifizierung: Retentionszeitvergleich mit einer synthetisierten Probe.

2. In siedendem Methylcyclohexan und Gegenwart von Cu
10 ml der Diazolösung werden in eine Suspension von lg Kupfer (mit Zn gefällt) in 50 ml siedendem Methylcyclohexan eingetropft. Nach Abschluß der Reaktion wird filtriert und eingengt.

Ausbeute: 27% (Tetralin als i.St.) an flüchtigen Produkten
GC: wie unter 1

Produkt: Cyclopropa[c](1)-benzopyran (Retention: $t=4,2\text{min}$)
Identifizierung: wie unter 1

3. In siedendem Methylcyclohexan und Gegenwart von NaOCH_3
Bei diesem Versuch werden die 10 ml Diazolösung zu einer Suspension von lg Na OCH_3 in 50 ml siedendem Methylcyclohexan eingetropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorher beschrieben.

Ausbeute: 0% (Tetralin als i.St.)
GC: wie unter 1

Produkt: Kein flüchtiges Reaktionsprodukt ist nachzuweisen.
Es entstehen nur feste gelbgefärbte Reaktionsprodukte, die nicht näher charakterisiert worden sind.

4. In siedendem Methylcyclohexan und Gegenwart von Cu/NaOCH_3
In einer weiteren Abwandlung der Reaktionsbedingungen enthält die Suspension lg Kupfer (mit Zn gefällt) neben lg NaOCH_3 , in 50 ml siedendem Methylcyclohexan, zu der 10 ml Diazolösung zugegeben werden. Die Aufarbeitung ist identisch mit dem vorangehenden Ansätzen.

Ausbeute: 0% (Tetralin als i.St.)
GC: wie unter 1

Produkt: Nur feste Reaktionsprodukte wie unter 3.

Photolyse des o-Allyloxy-phenyldiazomethans

1. Darstellung der Diazoverbindung aus dem Tosylhydrazon und Photolyse bei 20°C.

Eine aus 6,3g (0,02 Mol) Tosylhydrazon gewonnene Diazolösung in Pentan wird in einem 12 ml fassenden Quarzringgefäß der Photolyse unterworfen. Das Belichtungsgefäß wird in einem Thermostaten auf 20° temperiert und der entweichende Stickstoff in einem Azotometer aufgefangen. Die Belichtungszeit beträgt 10h. Nach beendeter Photoreaktion hat sich an der dem Quarzbrenner zugekehrten Seite etwas polymerer Belag abgeschieden. Das Lösungsmittel wird abgedampft und das Produktgemisch nach Mikrodestillation bei 1 Torr zur gaschromatographischen Untersuchung verwendet.

Ausbeute: 25-30% (Stickstoffentwicklung, bezogen auf Tosylhydrazon)

20-26% (Tetralin als i.St.) an flüchtigen Produkten

GC: 4m Di-n-nonylphtalat-Säule(HVIII), 160°, H₂:100 ml/min.

4m Silikon-Säule(HIV), 160°, H₂:24 ml/min.

50m Golay-Säule(1G3), 140°, N₂:140 ml/min., Strömungsteilung: 1/100.

Produkte	Rel.Ausb.	Retention					
		HVIII		HIV		1G3	
		t(min)	t _r	t(min)	t _r	t(min)	t _r
Tetralin(i.St.)	-	-	-	2,8	1,0	-	-
2-Vinyl-2,3-dihydro-benzofuran	40%	4,3	1,0	3,4	1,22	16,2	1,0
Cyclopropa[c](1)-benzopyran	60%	6,3	1,46	5,0	1,79	23,0	1,42

Die relativen Ausbeuten sind Mittelwerte aus mehreren Ansätzen. Die Änderung der Polarität des Lösungsmittels ist von geringem Einfluß.

2. Darstellung der Diazoverbindung aus dem N-Nitrosoharnstoff und Photolyse bei 0°C.

Aus 12g (0,05 Mol) o-Allyloxy-N-nitrosobenzylharnstoff werden nach der gegebenen Vorschrift 50 ml Diazolösung in Pentan dargestellt. Die Pentanlösung wird in einem Meßkölbchen in einem mit Eiswasser gefüllten Dewar-Gefäß bei 0° aufbewahrt und alle 2h je 10 ml Lösung der Photolyse bei 0° unterworfen. Die Belichtungszeit beträgt pro Ansatz 1,5h. Nach der Aufarbeitung wie unter 1 beschrieben, werden die Photolyseansätze gaschromatographisch untersucht.

Ausbeute: 13% (N₂-Entwicklung bezogen auf Tosylhydrazon)
10% (Tetralin als i.St.) an flüchtigen Produkten

GC: 4m Di-n-nonylphtalat-Säule(HVIII), 160°, H₂:100 ml/min.

Die bei zwei Ansätzen (A,B) nach verschiedenen Standzeiten bestimmten Verhältnisse von Einschiebungsprodukt (2-Vinyl-2,3-dihydrobenzofuran) zu Additionsprodukt (Cyclopropa[c](1)-benzopyran), sowie die relativen Ausbeuten an den beiden Produkten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Für die zur Darstellung der Diazoverbindung benötigte Zeit werden 2h angesetzt, sodaß der erste Meßwert nach 2h Standzeit ermittelt wurde.

Stand-Zeit	Verhältnis		Relat. Ausbeuten (%)			
			A		B	
	Insert. : Addit.		Insert.	Add.	Insert.	Add.
	A	B				
2h	2,40	2,25	70,6	29,4	69,2	30,8
4h	2,24	2,10	68,7	31,3	67,7	32,3
6h	2,10	1,97	67,7	32,3	66,5	33,5
8h	1,90	1,80	65,5	34,5	64,3	35,7
10h	1,79	1,70	64,0	36,0	63,0	37,0

Extrapolation auf die Zeit Null ergibt für das Verhältnis :
A : 2,56 B : 2,40 (vgl. Abb.1 auf Seite 34)

3. Photolyse des o-Allyloxy-benzaldehydhydrazon-Na-Salzes

1,6g (0,005 Mol) Tosylhyarazon werden in 10 ml abs. Diglyme gelöst und mit 300 mg Natriummethylat versetzt. Das bei der Salzbildung freigewordene Methanol wird im Vacuum (12 Torr) bei 20° entfernt. Die Lösung wird von ungelöstem Rückstand abfiltriert und in einem 12 ml fassenden Quarzringgefäß photolysiert. Will man abs. Äthanol als Lösungsmittel benutzen, so wird zur Entfernung des Methanols bis zur Trockene eingengt und dann erneut Äthanol zugegeben. Im weiteren verfährt man wie oben angegeben. Die Photolysedauer beträgt 10h. An den Wänden des Quarzgefäßes scheidet sich mit der Zeit das Natriumsulfinat ab, welches teilweise die Lichtausbeute verringert. Bei Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel ist dieser Effekt am geringsten. Der bei der Reaktion entstehende Stickstoff wird wie üblich volumetrisch gemessen. Die Aufarbeitung geschieht in der Weise, daß man die Lösung in 30 ml Wasser gießt, 20 ml Äther hinzufügt und so die Reaktionsprodukte in Äther aufnimmt. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und dann eingengt. In einer Mikrodestille wird vom nichtflüchtigen Rückstand im Vacuum (1 Torr) abdestilliert.

Ausbeute: Diglyme 60% (N_2 -Entwicklung bezogen auf Tosylhydrazon)

37% (Tetralin als i.St.) an flüchtigen Produkten.

Äthanol 80% (N_2 -Entwicklung bezogen auf Tosylhydrazon)

68% (Tetralin als i.St.) an flüchtigen Produkten.

GC: 4m Di-n-nonylphtalat-Säule (HVIII), 160°, H_2 : 100 ml/min.

Produkte	Rel.Ausbeute %		Retention	
	Diglyme	Äthanol	t(min)	t _r
Tetralin (i.St.)	-	-	1,7	1,00
2-Vinyl-2,3-dihydro-benzofuran	71,5	7,2	2,5	1,47
Cyclopropa[c](1)-benzopyran	28,5	10,8	3,4	2,00
o-Allyloxy-benzyl-äthyläther	-	82,0	9,1	5,35

Das Verhältnis von Insertion: Addition betrug in Diglyme 2,55 und in Äthanol 0,73.

4. Säurekatalysierte Zersetzung von o-Allyloxy-phenyldiazomethan in Äthanol mit Perchlorsäure

Aus 6,28g (0,02 Mol) Tosylhydrazon wird eine Lösung der Diazoverbindung in 50 ml Pentan dargestellt. Die Lösung wird mit 50 ml abs. Äthanol versetzt und das Pentan dann mit einem Rotavapor bei 20° im Vacuum entfernt. Man destilliert dabei solange ab, bis der zurückbleibende Alkohol ein Restvolumen von 20 ml ausmacht. Die so erhaltene alkoholische Diazolösung wird über einen Tropftrichter mit Druckausgleich in eine Mischung aus 50 ml abs. Äthanol und 2 ml 70proz. Perchlorsäure eingetropft, die sich in einem mit Magnetührung versehenen 100 ml-Zweihalskolben befindet. Der Kolben ist zur Vermeidung von Temperaturschwankungen tief in ein Wasserbad von 20° eingetaucht. Ein Gasableitungsrohr ist mit der Gasmeßbürette verbunden. Nachdem die Diazolösung eingetropft ist, wird im Vacuum das Lösungsmittel entfernt, und der resultierende Rückstand gaschromatographiert.

Ausbeute: 29% (N_2 -Entwicklung bezogen auf Tosylhydrazon)
27% (Tetralin als i.St.) an flüchtigen Produkten

GC: 4m Di-n-nonylphtalat-Säule (HVIII), 160° , H_2 : 100 ml/min.

Produkt: o-Allyloxy-benzyläthyläther (Retention: 9,1 min)

Identifizierung: Vergleich der Retentionszeit mit einem
authentischen Präparat.

5. Kinetische Untersuchung der 1-Pyrazolinbildung aus o-Allyl-oxy-phenyldiazomethan

In 50 ml Pentan wird aus 3,14g (0,01 Mol) Tosylhydrazon nach der Standardmethode eine Diazolösung bereitet und nach zusätzlicher Trocknung über Natrium in einem Tiefkühlschrank (-10°) für die Versuchsreihen aufbewahrt.

In eine 1cm-Quarzküvette, die in einer thermostatisierbaren Halterung sitzt, wird die Diazolösung eingefüllt und mit Pentan soweit verdünnt, daß mit dem Photometer bei geeigneter Verstärkung des Photostromes eine Messung der Extinktion möglich ist. Die Küvette wird mit einem Teflonstopfen fest verschlossen, damit das Lösungsmittel nicht verdampfen kann. Die Vergleichsküvette wird mit dem reinen Lösungsmittel beschickt.

Man verfolgt dann die Extinktion im Absorptionsmaximum der Diazoverbindung bei 485 nm in Abhängigkeit von der Zeit. Es werden Meßreihen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Die erste Messung erfolgt jeweils 15 min. nach Einsetzen der Küvette in die temperierte Halterung. Es folgen dann im Abstand von 1h weitere Messungen, bis die Extinktion auf die Hälfte ihres Anfangswertes abgeklungen ist. Die erhaltenen Meßwerte sind im folgenden tabelliert:

Zeit in h	-lg E			
	20°	30°	35°	40°
0	0,08	0,07	0,18	0,23
1	0,10	0,14	0,29	0,40
2	0,14	0,20	0,39	0,55
3	0,17	0,26	0,49	0,70
4	0,21	0,34	0,60	0,85
5	0,22	0,41		
6	0,25	0,47		
7	0,29			
8	0,32			
9	0,34			
10	0,38			
11	0,40			
12	0,44			

(vgl. Abb. 8 S. 48)

[1] Benzopyrano[4,3-c]-1-pyrazolin(XIX) $C_{10}H_{10}ON_2$ MG:174,21

Durch intramolekulare 1,3-dipolare Addition des o-Allyloxy-phenyldiazomethans:

Eine Lösung von o-Allyloxy-phenyldiazomethan (aus 0,03 Mol Tosylhydrazon) in 100 ml Pentan wird bei 20° im Dunkeln solange stehen lassen, bis die rote Diazoverbindung verschwunden ist (3-4 Tage). Es scheidet sich dabei ein schwach gelb gefärbtes Öl ab. Nach dem Abkühlen auf -20° kristallisiert das 1-Pyrazolin in schwach gelb gefärbten Kristallen. Die Verbindung wird aus Petroläther (Kp.: 60-70°) umkristallisiert und scheidet sich beim langsamen Abkühlen in groben farblosen Kristallen ab. Das 1-Pyrazolin ist äußerst empfindlich gegenüber Säuren und Laugen, die es gelb verfärben. Mit ätherischer Salzsäure entsteht ein gelber Niederschlag, bei dem es sich

wahrscheinlich um das isomere 2-Pyrazolin handelt.

Ausbeute: 1,64g = 31% d.Th. an Rohprodukt

Nach mehrmaligem Umkristallisieren 330 mg reines
1-Pyrazolin.

Fp.: 52° (Bei ca. 110° Zersetzung unter Stickstoffentwick-
lung)

Analyse: $C_{10}H_{10}ON_2$ (174,21) Ber.: C 68,95 H 5,79 N 16,08
Gef.: C 69,15 H 6,01 N 16,16

IR: 1540 cm^{-1} (m) -N=N- (Abb.6 S.41)

UV: 327 nm, 282 nm und 275 nm in Pentan

NMR: 2,6 ppm Mult. (1H) In Aceton- d_6 (Abb.7 S.41)

3,0 ppm Tripl. (1H)

4,05 ppm 2 Dubl. (1H)

4,5 ppm 2 Dubl. (2H)

5,1 ppm Mult. (1H)

7,1 ppm Mult. (3H)

7,95 ppm Mult. (1H)

Pyrolytische Zersetzung des 1-Pyrazolins:

43,5mg (0,25mMol) werden mit 33mg (0,25mMol) Tetralin und
etwas Aceton versetzt und die Lösung im Einspritzblock eines
Gaschromatographen pyrolysiert.

Ausbeute: 69% an Cyclopropa[c](1)-benzopyran (Tetralin
als i.St.)

GC: 4m Silicon-Säule (HIV), 160°, H_2 : 24 ml/min.

Photolytische Zersetzung des 1-Pyrazolins:

43,5mg (0,25mMol) Pyrazolin werden in wenig Äther gelöst und
dann in einem Quarzröhrchen belichtet. Nach beendeter Photo-
lyse verdunstet man den Äther, gibt 33mg (0,25mMol) Tetralin
als 'i.St.' hinzu und untersucht gaschromatographisch.

Ausbeute: 98% an Cyclopropa[c](1)-benzopyran (Tetralin als
i.St.)

95% an Cyclopropa[c](1)-benzopyran (N_2 -Entwicklung
bezogen auf 1-Pyrazolin)

GC: wie voranstehend.

2H-1-Benzopyran (2H-Chromen) (XX) ^{142,143)} C_9H_8O MG:132,16

Diese Verbindung wird ausgehend von β -Phenoxypropionsäure¹⁴⁴⁾
nach Ringschluß mit Polyphosphorsäure zu 4-Chromanon, Reduk-
tion mit $LiAlH_4$ zu 4-Chromanol und anschließende Dehydrati-
sierung mit Dimethylsulfoxid zu 2H-Chromen erhalten.

Kp.: 92-92,5°/15mm

n_D^{25} : 1,5883

GC: 2m Di-n-decylphtalatsäule 170°, H_2 : 200 ml/min.

Retention: 4,7 min.

IR: 3021 cm^{-1} (w) -CH=CH- (V)

2924 " (w) Aromat

1631 " (m) -CH=CH- (V)

1603 " (m) Aromat

1220 " (s) -C-O-C-

1195 " (s)

1111 " (s)

NMR: 4,75 ppm 2Dubl. (2H) in CCl_4

5,65 ppm Mult. (1H)

6,45 ppm Mult. (1H)

6,85 ppm Mult. (4H)

Cyclopropa[c](1) -benzopyran(XXI) $C_{10}H_{10}O$ MG:146,19

1. Aus 2H-Chromen und CH_2J_2 nach Simmons-Smith
6,5g (0,1 Mol) frisch bereitetes Zn/Cu-Paar¹⁴⁵⁾ werden in 100
ml abs. Äther in einem mit Heizung, Magnetrührung und Rück-
flußkühler versehenen 250 ml-Dreihalskolben aufgeschlämmt und
mit einigen Körnchen Jod aktiviert. Unter Rühren und gelindem

Erwärmen gibt man einen Teil (2 ml) von 18,6g (0,07 Mol) CH_2J_2 hinzu vermischt den Rest mit 6,6g (0,05 Mol) 2H-Chromen und tropft diese Mischung zu dem Zn/Cu-Paar innerhalb von 20 min. hinzu, sodaß die Reaktionsmischung sich durch ihre eigene Reaktionswärme selbstätig am Rückfluß erhitzt. Nach dem Zutropfen wird der Ansatz noch 1 Woche am Rückfluß erhitzt. Beim Aufarbeiten wird die Ätherlösung nach Filtration im Scheidetrichter mit 100 ml ln-HCl und etwas Eis versetzt und geschüttelt. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase wird der Äther noch zweimal mit je 50 ml ln-HCl ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird abgetrennt und über K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers mit einem Rotationsverdampfer, wird der Rückstand im Vacuum (1 Torr) vom Nichtflüchtigen abdestilliert und das Produktgemisch präparativ gaschromatographisch aufgetrennt. Nicht umgesetztes 2H-Chromen wird als Hauptprodukt wiedergewonnen.

Ausbeute: 1,6g = 22% d.Th.

Kp.: 240-242° (Mikrosiedepunkt)

n_D^{20} : 1,5620

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146,19) Ber.: C 82,16 H 6,89

Gef.: C 81,86 H 6,99

GC: 2m Di-n-decylphtalatsäule(A), 170°, H_2 : 200 ml/min.(Analyt.)

Produkte	Rel.Ausbeute %	Retention	
		t(min)	t_r
2H-Chromen	75	4,7	1,00
Cyclopropa[c](1)- benzopyran	25	7,1	1,48

6m Carbowax 20 M-Säule, 200°, He: 180 ml/min (Präpar.)

IR: 3030 cm^{-1} (w) (V) Cyclopropan (Abb.2 S.36)
 1603 " Aromat
 1214 " (s) -O-
 1026 " (m) Cyclopropan
 866 " (w) (K) "

UV: 273,4 nm und 232,4 nm in 96% Äthanol

NMR: 0,66-1,10 ppm Mult. (2H) in CCl_4 (Abb.3 S.37)
 1,32-2,08 " Mult. (2H)
 3,59-3,88 " Dubl. (1H)
 4,08-4,35 " Dubl. (1H)
 6,6 -7,25 " Mult. (4H)

2. Aus 2H-Chromen und Diazomethan

a) Über das 1-Pyrazolin

1,3g (0,01 Mol) 2H-Chromen werden mit 50ml einer trockenen ätherischen Diazomethanlösung (bereitet aus 0,05 Mol = 5g Nitrosomethylharnstoff und über KOH getrocknet) versetzt und 3 Monate im Dunkeln bei 20° aufbewahrt. Nach Ablauf der Reaktionszeit filtriert man von etwas ausgeschiedenem Polymethylen ab und engt die Lösung im Vacuum ein. Vom zurückbleibenden gelben Öl wird eine Probe analytisch gaschromatographiert und die Hauptmenge in einem Quarzgefäß photolysiert.

Ausbeute: 20% Cyclopropa[c](1)-benzopyran (Tetralin als i.St.)
 22% " (N_2 -Entwicklung bei der Photol. bezogen auf 2H-Chromen)

GC: wie unter 1

b) Mit Kupfer katalysierte Zersetzung

1,3g (0,01 Mol) 2H-Chromen werden in 20 ml abs. Äther gelöst und die Lösung mit 1g Cu_2Cl_2 versetzt. Unter Rühren mit einem Magnetührer gibt man eine Lösung von 30 ml Diazomethan (aus 0,02 Mol = 2g Nitrosomethylharnstoff) in Äther hinzu. Die Ätherlösung wird dann filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das resultierende Produktgemisch wird gaschromatographisch untersucht.

Ausbeute: 6% Cyclopropa[c](1)-benzopyran (Tetralin als i.St.)
GC: wie unter 1.

3. Photolyse des o-Allyloxy-phenyldiazomethans

2-Vinyl-2,3-dihydrobenzofuran(XXII) $C_{10}H_{10}O$ MG:146,19

(2-Vinyl-cumaran)

Das bei der Photolyse von o-Allyloxy-phenyldiazomethan erhaltene Produktgemisch besteht aus 2-Vinyl-2,3-dihydrobenzofuran und Cyclopropa[c](1)-benzopyran. Beide Produkte können mit Hilfe eines präparativen Gaschromatographen getrennt werden.

GC: 6m Carbowax 20 M-Säule, 200°, H_2 : 185 ml/min.(Präpar.)

Produkte	Rel.Ausbeuten %	Retention	
		t(min)	t _r
Tetralin (i.St.)	-	8,6	1,0
2-Vinyl-2,3-dihydrobenzofuran	40	13,4	1,56
Cyclopropa[c](1)-benzopyran	60	19,8	2,30

Physikal.Daten des 2-Vinyl-cumarans:

Kp.: 218-220° (Mikrosiedepunkt)

n_D^{20} : 1,5408

Analyse: $C_{10}H_{10}O$ (146,19) Ber.: C 82,16 H 6,89

Gef.: C 81,41 H 7,01

IR: 1639 cm^{-1} (w) }
1613 " (w) } -C=C-
1220 " (s) C-O-C (Abb.4 S.39)

NMR: 3,05 ppm Mult. (2H) in CCl_4 (Abb.5 S.39)

4,8-5,5 " " (3H)

5,6-6,3 " " (1H)

6,5-7,25 " " (4H)

Identifizierung: Die Hydrierung von 2-Vinyl-2,3-dihydrobenzofuran in Äther bei Zimmertemperatur mit Platinoxid führt zum 2-Äthyl-2,3-dihydrobenzofuran.

Hydriert man in Eisessig bei 60°, so erhält man 2-Äthylperhydrobenzofuran.

Alle Produkte wurden mit authentischen Proben gaschromatographisch und spektroskopisch verglichen.

2-Äthyl-2,3-dihydrobenzofuran(XXIII) $C_{10}H_{12}O$ MG:148,00

(2-Äthylcuminan)

1. 2-Äthyl-benzofuran(XXIIIb) ¹⁴⁶⁾

In einem 1L-Dreihalskolben, mit Rückflußkühler und einem durch eine Metallhülse geschütztes Innenthermometer, werden 50g (0,31 Mol) 2-Acetyl-benzofuran XXIIIa ¹⁴⁷⁾ und 50g Hydrazinhydrat (92proz.) in 125 ml Diäthylenglykol 2h lang am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 45g KOH hinzu, ersetzt dann den Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke und erhöht dann langsam die Temperatur der Reaktionsmischung. Man achte darauf, daß die Stickstoffentwicklung nicht zu heftig wird. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Innentemperatur von ca. 190° erreicht ist und kein aus Wasser und Hydrazinhydrat bestehendes Destillat mehr übergeht.

Nach dem Abkühlen verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und äthert die alkalische Lösung mehrmals aus. Die vereinigten Ätherextrakte werden zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vacuum (12 Torr) entfernt. Der Rückstand wird im Vacuum über eine kleine Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 38g = 82,5% d.Th.

Kp.: 91-92°/12 Torr (Lit.: 211-212°)

n_D^{20} : 1,5520 (Lit.: 1,5522)

IR: 3030 cm^{-1} (w) -CH=CH- (V)

1603 " (m) Aromat

1582 " (m)

1245 " (s) C-O-C

NMR: 1,2 ppm Tripl. (3H) in CCl_4
2,7 " Quadr. (2H)
6,25 " Singul. (1H)
7,3 " Mult. (4H)

2. 2-Äthylcumaran ¹⁴⁸⁾

a) Hydrierung von 2-Äthyl-benzofuran mit Raney-Nickel
In einem mit Rührung verwehenen 0,5L-Autoklaven werden 14,8g (0,1 Mol) 2-Äthyl-benzofuran in 200 ml Methanol gelöst und mit 20g Raney-Nickel als Katalysator bei 45° und 4 atü über Nacht hydriert. Nach dem Absaugen des Katalysators wird das Lösungsmittel im Vacuum entfernt und das erhaltene Produkt im Vacuum über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute:

Kp.: 89-90°/12 Torr (Lit.: 205-207°)

n_D^{20} : 1,5229 (Lit.: 1,5232)

IR: 1603 cm^{-1} (m) Aromat

1582 " (m)

1221 " (s) C-O-C

NMR: 1,0 ppm Tripl. (3H) in CCl_4
1,65 " Mult. (2H)
2,9 " Mult. (2H)
4,6 " Mult. (1H)
6,8 " Mult. (4H)

b) Hydrierung von 2-Äthyl-benzofuran mit Adams-Katalysator
Die Hydrierung mit Adams-Katalysator in Äther bei Zimmertemperatur liefert ebenfalls 2-Äthylcumaran. Es entsteht jedoch teilweise 2-Äthyl-perhydrobenzofuran bei längerer Reaktionsdauer. Diese Substanz konnte gaschromatographisch abgetrennt werden, und zeigte anhand eines sehr komplexen NMR-Spektrums das Fehlen von aromatischen Protonen. Auch die für Aromaten typischen Infrarotabsorptionen fehlten. Hydriert man in Eisessig bei 60°, so wird die Ausgangsverbindung größtenteils

zum 2-Äthyl-perhydrobenzofuran durchhydriert. Daneben entstehen noch andere Produkte, die nicht näher untersucht wurden.

c) Hydrierung von 2-Vinyl-cumaran mit Adams-Katalysator
Die Hydrierung von 2-Vinyl-cumaran mit Platinoxid in Äther führt nach Aufnahme der berechneten Menge H_2 ebenfalls zum 2-Äthylcumaran, wodurch die Struktur der durch Belichtung von o-Allyloxy-phenyldiazomethan erhaltenen Vinylverbindung bewiesen wurde. Synthetisiertes und über die Carbenreaktion nach Hydrierung erhaltenes 2-Äthylcumaran stimmten im Infrarotspektrum und in der Retentionszeit (Golay-Säule 1G3, 1G27) überein. Schärferes Hydrieren des 2-Vinyl-cumarans führt auch hier zum Perhydroderivat.

GC: 4m Silikon-Säule(HIV), 160° , H_2 : 24ml/min.

50m Golay-Säule(1G3), 140° , N_2 : 140ml/min., Strömungsteilung 1/100

50m Golay-Säule(1G27), 140° , N_2 : 140ml/min., Strömungsteilung 1/100

Produkte	Retention				
	1G3		1G27	HIV	
	t(min)	t_r	t(min)	t(min)	t_r
2-Äthyl-perhydrobenzofuran	-	-	-	2,2	1,0
2-Äthyl-2,3-dihydrobenzofuran	11,95	1,00	19,05	3,3	1,5
2-Vinyl-2,3-dihydrobenzofuran	12,2	1,02	-	-	-
2-Äthyl-benzofuran	12,35	1,03	-	-	-

o-Allyloxy-toluol(XXIV)¹⁴⁹⁾ $C_{10}H_{12}O$ MG:148,21

Eine Mischung aus 10,8g (0,1 Mol) o-Kresol, 12g Allylbromid und 20g Kaliumcarbonat werden in einem mit Rührer und Rück-

flußkühler versehenen 250 ml-Dreihalskolben in 200 ml Aceton 5h am Rückfluß erhitzt. Man gießt nach beendeter Reaktion in 500 ml Wasser und extrahiert die wäßrige Phase gründlich mit Äther. Die Ätherextrakte werden mehrmals mit Wasser gewaschen und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Rektifizieren im Vacuum einer Ölpumpe über eine Kolonne führt zu der gewünschten Verbindung.

Ausbeute: 11,4g = 77% d.Th.

Kp.: $76-77^\circ/4$ mm

n_D^{20} : 1,5190

o-Allyloxy-benzyläthyläther(XXV) $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ MG:192,26

In einem mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen 100 ml-Dreihalskolben werden 16,4g (0,1 Mol) o-Allyloxy-benzylalkohol ¹⁵⁰⁾ (dargestellt durch Reduktion von o-Allyloxy-benzaldehyd mit LiAlH_4 nach der üblichen Methode) langsam mit 2,4g NaH (5g 50proz. Ölsuspension) versetzt, das in 40 ml abs. Benzol suspendiert ist, und die Mischung 3h am Rückfluß erhitzt. Zu der Alkoholat-Suspension werden dann 16g (0,1 Mol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ zugetropft und die Mischung nochmals 3h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man in 50 ml Wasser, trennt die Benzolphase ab und trocknet diese nach mehrmaligem Ausschütteln mit Wasser über Na_2SO_4 . Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird im Vacuum über eine kleine Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 15,4g = 80% d.Th.

Kp.: $131-132^\circ/12$ Torr

n_D^{20} : 1,5104

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192,26) Ber.: C 74,96 H 8,39

Gef.: C 74,65 H 8,26

IR: 1242 cm^{-1} (ss) -C-O-C-
1220 " (ss) "

NMR: 1,2 ppm Tripl. (3H) in CCl_4
3,5 " Quadr. (2H)
4,55 " Sing. (2H)
4,4 " Mult. (2H)
5,0-6,4 " Mult. (3H)
7,0 " Mult. (4H)

o-Allyloxy-benzaldazin(XXVI) $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ MG:320,40

17,6g (0,1 Mol) o-Allyloxy-benzaldehydhydrazon werden in einem 500 ml-Rundkolben mit 200 ml Benzol versetzt. Nach Zugabe von 20g Natriumsulfat und 30 Tropfen gesättigter alkoholischer KOH-Lösung wird die Mischung magnetisch gerührt und portionsweise mit 45g gelbem Quecksilberoxid so schnell versetzt, daß die Lösung zum schwachen Sieden kommt. Nach dieser Operation wird vom abgeschiedenen Quecksilber abfiltriert und das erhaltene gelbe Filtrat eingeeengt. Das Azin fällt als gelbe kristalline Masse an, die aus Petroläther (Kp.:60-70°) umkristallisiert wird.

Ausbeute: 11g = 69% d.Th.

Fp.: 104°

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ (320,40) Ber.: C 74,97 H 6,29 N 8,75
Gef.: C 74,93 H 6,19 N 8,70

IR: 1613 cm^{-1} (s) -CH=N-

Literaturverzeichnis

- 1) W. Kirmse 'Carbene Chemistry'
Academic Press New York, London 1964
- 2) R.F.W. Bader Can.J.Chem. 43, 1631, (1965)
J.I. Generosa
- 3) K.R. Kopecky J.Amer.chem.Soc. 83, 2397, (1961)
G.S. Hammond ibid. 84, 1015 (1962)
P.A. Leermakers
- 4) G.L. Closs J.Amer.chem.Soc. 87, 4270 (1965)
J.J. Coyle
- 5) C.A. Grob Helv.chim.acta 46, 1676 (1963)
J. Hostynek
- 6) W.R. Moore J.org.Chem. 25, 2073 (1960)
H.R. Ward ibid. 27, 4179 (1962)
- 7) C.D. Gutsche Tetrahedron 18, 617 (1962)
G.L. Bachman
R.S. Coffey
- 8) L. Friedman J.Amer.chem.Soc. 83, 3159 (1961)
H. Shechter
- 9) W. Kirmse Tetrahedron 22, 63 (1966)
G. Wächtershäuser
- 10) L. Friedman J.Amer.chem.Soc. 82, 1002 (1960)
H. Shechter
- 11) P.B. Sargeant Tetrahedron Letters 1964, 3957
H. Shechter
- 12) K.J. Laidler 'Chemical Kinetics'
Mc Graw-Hill New York 1950, S.386
- 13) J.M. Conia Tetrahedron Letters 1965, 3151
J.C. Limasset (dort weitere Literatur)

- 14) G. Stork J.Amer.chem.Soc. 83, 4678 (1961)
J. Picini
- 15) S. Masamune J.Amer.chem.Soc. 86, 735 (1964)
- 16) W.v.E. Doering Angew.Chem. 75, 27 (1963)
W.R. Roth
- 17) A. Small J.Amer.chem.Soc. 86, 2091 (1964)
- 18) F. Medina Tetrahedron 20, 1807 (1964)
A. Manjarrez
- 19) W.v.E. Doering Tetrahedron Letters 1964, 961
M. Pomerantz
- 20) S. Masamune Proc.chem.Soc.[London] 1964, 298
N.T. Castelluci
- 21) S. Julia Bull.Soc.chim.France 1964, 2693
M. Julia
G. Linstrumelle
- 22) P.K. Freeman Tetrahedron Letters 1965, 3301
D.G. Kuper
V.N. Mallikarjuna Rao
- 23) U. Biethan Tetrahedron Letters 1965, 1477
U.v. Gizycki
H. Musso
- 24) D. Becker Chem.Comm.[London] 1965, 149
H.J.E. Loewenthal
- 25) W.v.E. Doering Tetrahedron 21, 25 (1965)
E.T. Fossel
R.L. Kaye
- 26) R.J. Crawford Can.J.Chem. 43, 356 (1965)
R. Raap
- 27) V. Ioan Tetrahedron Letters 1965, 3383
M. Popovici
C.D. Nenitzescu

- 28) H. Lindemann Ber.dtsch.chem.Ges. 63, 714 (1930)
 A. Wolter
 R. Groger
- 29) P.S. Skell Proc.chem.Soc.[London] 1961, 443
 M.T. Etter
- 30) G.O. Schenk Liebigs Ann.Chem. 584, 221 (1953)
 H. Ziegler
- 31) W.v.E. Doering J.Amer.chem.Soc. 78, 5448 (1956)
 G. Laber
 R. Vonderwahl
 N.F. Chamberlain
 R.B. Williams
- 32) A. Darapsky Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 1113 (1910)
- 33) E. Buchner Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 345 (1901)
 C.v.d. Heide
- 34) A. Loose J.prakt.Chem. [2] 79, 507 (1909)
- 35) K. Lorey J.prakt.Chem. [2] 124, 185 (1930)
- 36) J.A. Berson J.Amer.chem.Soc. 86, 1978 (1964)
 E.S. Hand
- 37) Fr. Ebel Helv.chim.acta 12, 23 (1929)
 R. Brummer
 P. Mangelli
- 38) P.S. Skell J.Amer.chem.Soc. 78, 4496 (1956)
 R.C. Woodward
- 39) W.v.E. Doering J.Amer.chem.Soc. 78, 4947 (1956)
 L.H. Knox ibid. 83, 1989 (1961)
- 40) V.K. Jones J.org.Chem. 30, 3978 (1965)
 A.J. Deutschman jr.
- 41) C.D. Gutsche J.Amer.chem.Soc. 76, 2236 (1954)
 M. Hillman

- 42) A.W. Johnson J.chem.Soc. [London] 1953, 2136
A. Langemann
- 43) V. Franzen Liebigs Ann.Chem. 627, 15 (1959)
H. Kuntze
- 44) D.D. Philipps J.Amer.chem.Soc. 76, 5385 (1954)
- 45) W.H. Urry J.Amer.chem.Soc. 76, 2594 (1954)
J.W. Wilt
- 46) A.S. Kende J.Amer.chem.Soc. 86, 2088 (1964)
P.T. Mc Gregor
- 47) R. Huisgen Chem.Ber. 94, 2332 (1961)
G. Juppe
- 48) K. Alder Liebigs Ann.Chem. 627, 59 (1959)
R. Munders
W. Kranz
P. Wirtz
- 49) R. Breslow Chem. and Ind. [London] 1960, 1105
D. Chipman
- 50) I.A. D'Yakonow J.allg.Chem.(russ.) 32, 923 (1962)
M.I. Komendantov ref.: Chem.Abstr. 58, 2375 (1963)
S.P. Korshunov
- 51) R. Huisgen Chem.Ber. 97, 2864 (1964)
H.J. Sturm
G. Binsch
- 52) H. Dietrich Diplomarbeit Marburg 1964
W. Kirmse Chem.Ber. 98, 4027 (1965)
H. Dietrich
- 53) G.D. Buckley J.chem.Soc. [London] 1951, 3016
W.J. Levy
- 54) V. Franzen Chem.Ber. 87, 1478 (1954)
- 55) F. Weygand Angew.Chem. 70, 506 (1958)
W. Schwenke
H.J. Bestmann

- 56) F. Šorm Coll.Czech.chem.Comm. 12, 245 (1947)
- 57) W. Treibs Liebigs Ann.Chem. 598, 38 (1956)
M. Quarg
- 58) J.L.E. Erickson J.Amer.chem.Soc. 73, 5301 (1951)
J.M. Dechary
M.R. Kesling
- 59) P. Yates J.Amer.chem.Soc. 74, 5376 (1952)
- 60) H. Krauch 'Namenreaktionen in der org. Chemie'
W. Kunz Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg 1961, S.511
- 61) P. Yates Chem. and Ind. [London] 1957, 1511
J. Fugger
- 62) H. Erlenmeyer Helv.Chim.acta 31, 28 (1948)
M. Aeberlin
- 63) R. Casanova Helv.Chim.acta 33, 417 (1950)
T. Reichstein
- 64) K.B. Wiberg J.Amer.chem.Soc. 78, 1640 (1956)
T.W. Hutton
- 65) P. Yates J.Amer.chem.Soc. 84, 879 (1962)
S. Danishefsky
- 66) J. Brecht J.prakt.Chem. [2] 95, 133 (1917)
W. Holz
- 67) J. Ratusky Chem.Listy 51, 1091 (1957)
F. Šorm ref.: Chem.Abstr. 51, 13843
- 68) I. Ernest Chem.Listy 48, 847 (1954)
Coll.Czech.Chem.Comm. 19, 1179 (1954)
ref.: Chem.Abstr. 49, 9509 (1955)
- 69) J. Parrod Bull.Soc.chim.France 1947, 109
M. Rahier ref.: Chem.Abstr. 41, 5453 (1947)
- 70) E. Fahr Liebigs Ann.Chem. 617, 11 (1958)

- 71) P.A. Leermakers
P.C. Warren
G.F. Vesley
J.org.Chem. 30, 914 (1965)
- 72) P.A. Leermakers
P.C. Warren
G.F. Vesley
J.Amer.chem.Soc. 86, 1768 (1964)
- 73) L. Cagliotti
R. Grasselli
G. Rosini
Tetrahedron Letters 1965, 4545
- 74) J.W. Powell
M.C. Whiting
Tetrahedron 7, 305 (1959)
- 75) W.R. Bamford
T.S. Stevens
J.chem.Soc.[London] 1952, 4735
- 76) D.G. Farnum
J.org.Chem. 28, 870 (1963)
- 77) H. Reimlinger
Chem.Ber. 97, 3493 (1964)
- 78) E.J. Moriconi
J.J. Murray
J.org.Chem. 29, 3577 (1964)
- 79) H. Shechter
J.Amer.chem.Soc. 87, 935 (1965)
- 80) L. Friedman
H. Shechter
J.Amer.chem.Soc. 81, 5512 (1959)
ibid. 82, 1002 (1960)
ibid. 83, 3159 (1962)
- 81) J.B. Miller
J.org.Chem. 24, 560 (1959)
- 82) W.M. Jones
M.H. Grasley
W.S. Brey jr.
J.Amer.chem.Soc. 85, 2754 (1963)
- 83) W.M. Jones
D.L. Muck
T.K. Tandy jr.
J.Amer.chem.Soc. 88, 68,74 (1966)
- 84) G.L. Closs
R.A. Moss
J.J. Coyle
J.Amer.chem.Soc. 84, 3586 (1962)

- 85) W.G. Dauben
F.G. Willey
J.Amer.chem.Soc. 84, 1497 (1962)
- 86) D.M. Lemal
A.J. Fry
J.org.Chem. 29, 1673 (1964)
- 87) K.H. Pook
Dissertation Universität Marburg 1966
- 88) G.L. Closs
L.E. Closs
Tetrahedron Letters 1960, 26
- 89) H. Staudinger
J. Goldstein
Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 1923 (1916)
- 90) W.R. Bamford
T.S. Stevens
J.chem.Soc.[London] 1952, 4675
- 91) G.L. Closs
R.A. Moss
J.Amer.chem.Soc. 86, 4042 (1964)
- 92) A.L. Goodman
R.H. Eastman
J.Amer.chem.Soc. 86, 903 (1964)
- 93) W.E. Parham
L.D. Huestis
J.Amer.chem.Soc. 84, 813 (1962)
- 94) M.S. Newman
W.C. Sagar
C.C. Cochrane
J.org.Chem. 23, 1835 (1958)
- 95) H.E. Simmons
E.P. Blachard
H.D. Hartzler
J.org.Chem. 31, 295 (1966)
- 96) R. Criegee
A. Rimmelin
Chem.Ber. 90, 414 (1957)
- 97) H. Paul
I. Lange
A. Kausmann
Chem.Ber. 98, 1789 (1965)
- 98) C.G. Overberger
N. Weinshenker
J.P. Anselme
J.Amer.chem.Soc. 86, 5364 (1965)

- 99) C.G. Overberger
J.P. Anselme
J.Amer.chem.Soc. 84, 870 (1962)
- 100) K.v. Auwers
F. König
Liebigs Ann.Chem. 496, 27, 252 (1932)
- 101) E. Azarello
Gazz.chimItal. 36I, 618 (1906)
- 102) M. Mousseron
G. Mano
BullSoc.chim.France 1949, 392
- 103) R. Huisgen
H. Stangl
in S.Patai 'The chemistry of Alkenes'
Intersc.Publ., John Wiley and Sons Inc.
London, New York, Sidney 1964,S.830
- 104) T.L. Jacobs
in R.Elderfield 'Heterocyclic Compounds'
John Wiley and Sons Inc., New York 1957,
S. 45 ff.
- 105) W.M. Jones
J.Amer.chem.Soc. 82, 3136 (1960)
- 106) T.V. van Auken
KL. Rinehart jr.
J.Amer.chem.Soc. 82, 5251 (1960)
ibid. 84, 3736 (1962)
- 107) S.G. Beech
J.H. Turnbull
W. Wilson
J.chem.Soc. [London] 1952, 4686
- 108) E. Oliveri-Mandala
Gazz.chimItal. 40I, 117 (1910)
- 109) C.G. Overberger
N. Weinshenker
J.P. Anselme
J.Amer.chem.Soc. 87, 4119 (1965)
- 110) D.E. Mc Greer
R.S. Mc Daniel
M.G. Vinje
Can.J.Chem. 43, 1389 (1965)
- 111) R.J. Crawford
R.J. Dummel
A. Mishra
J.Amer.chem.Soc. 87, 3023 (1965)
- 112) R. Crawford
A. Mishra
J.Amer.chem.Soc. 87, 3768 (1965)

- 113) A.M. Trozzolo J.Amer.chem.Soc. 84, 4990 (1962)
R.W. Murray
E. Wasserman
- 114) A. Weissberger 'Technique of org.Chem.' Vol.VIII,1
Intersc.Publ.Ltd. London 1961,S.201
- 115) R. Kaiser 'Chromatographie in der Gasphase' Bd.1
Hochschultaschenbücher Bibl.Inst.
München 1960, S.197
- 116) H. Reimlinger Chem.Ber. 93, 2162 (1960)
L. Skattebøl
- 117) U. Fetzer Liebigs Ann.Chem. 659, 188 (1962)
I. Ugi
- 118) E. Müller Liebigs Ann.Chem. 660, 54 (1962)
H. Huber-Emden
- 119) W. Kirmse Chem.Ber. 89, 2762 (1956)
L. Horner
- 120) R.L. Frank J.Amer.chem.Soc. 66, 5 (1944)
P.G. Arvan
J.W. Richter
C.R. Vanneman
- 121) R.W. Thomas J.Amer.chem.Soc. 53, 2326 (1931)
H.A. Schuette
- 122) R.T. Arnold J.Amer.chem.Soc. 69, 2323 (1947)
J.S. Buckley jr.
J. Richter
- 123) H. Kröper in Houben-Weyl
'Methoden der organ.Chemie' Bd.VI/2
Georg Thieme Verlag,Stuttgart 1963
S.758
- 124) J.S. Mihina J.org.Chem. 15, 1086 (1950)
R.M. Herbst

- 25) D.M. Vinokurov Izv.Vyssshikh Uchebn.Zavedenii, Khim i Khim
M.B. Khaikina Tekhnol. 6, 83 (1963)
ref.: Chem.Abstr. 59, 6250 (1963)
- 26) L. Claisen Ber.dtsch.chem.Ges. 24, 127 (1891)
- 27) R.B. Wagner 'Synthetic org.Chemistry'
H.D. Zook John Wiley and Sons, Inc.London 1961,S.547
- 28) 'Organikum', Organ.chem.Grundpraktikum
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1964, S.509
- 29) 'Organikum', S.505
- 30) A. Wiens Liebigs Ann.Chem. 253, 289 (1889)
- 31) M. Freund Ber.dtsch.chem.Ges. 17, 730 (1884)
- 32) F. Marguery Bull.Soc.chim.France 3 33, 544 (1905)
- 33) A. Schlesinger U.S. Pat. 2.667.442 (1954) (Endo Prod.Inc.)
N. Weiner ref.: Chem.Abstr. 49, 1818 (1955)
S.M. Gordon
- 34) K. Freudenberg Liebigs Ann.Chem. 440, 51 (1924)
F. Blümel
- 35) W. Borsche Liebigs Ann.Chem. 450, 81 (1926)
- 36) L. Friedman in 'Organic Syntheses' Vol.40
R.L. Little John Wiley and Sons, Inc. New York,
W.R. Reichle London 1960, S.93
- 37) E. Beckmann Ber.dtsch.chem.Ges. 23, 1634 (1890)
- 38) L.H. Amundsen J.Amer.chem.Soc. 73, 243 (1951)
L.S. Nelson
- 39) E. Paternò Gazz.chimItal. 5, 388 (1875)
P. Spica
- 40) E.A. Werner J.chem.Soc.[London] 115, 1101 (1919)
- 41) F. Arndt in 'Organic Syntheses' Vol.2
C.R. Noller John Wiley and Sons, Inc., New York 1950
I. Bergsteinsson S.165

- 142) W.E. Parham J.Amer.chem.Soc. 84, 813 (1962)
J.D. Huestis
- 143) E.E. Schweizer J.Amer.chem.Soc. 86, 2744 (1964)
- 144) J. Colonge Bull.Soc.chim.France 1957, 1228
A. Guyot
- 145) E. Le Goff J.org.Chem. 29, 2049 (1964)
- 146) M. Bisagni J.chem.Soc. [London] 1955, 3688
Ng. Ph. Buu-Hoi
R. Royer
- 147) I.V. Andreeva Zhur.Obshehei Khim. 27, 671 (1957)
M.M. Koton ref.: Chem.Abstr. 51, 16409 (1957)
- 148) R. Landi-Vittory Farmaco (Pavia) Ed.Sci. 18, 465 (1963)
F. Gatta ref.: Chem.Abstr. 59, 9942 (1963)
F. Toffler
S. Chiuwarelli
G.L. Gatta
- 149) W.I. Panssewitsch- J.allg.Chem. (russ.) 24, 807 (1954)
Koljada ref: Chem.Zbl. 1955, 4813
S.B. Ideltshik
- 150) C.A. Burkhard J.Amer.chem.Soc. 75, 5958 (1953)
J.V. Schmitz
R.E. Burnett

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1964 bis Januar 1966 im Organisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität zu Marburg/Lahn ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Kirmse, danke ich für die stete wissenschaftliche Beratung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein gewährtes Stipendium.

Lebenslauf

Am 30.9.1937 wurde ich, Hilmar Dietrich, in Weidenau/Sieg als Sohn des Ingenieurs Alfred Dietrich und seiner Ehefrau Marta geb. Hambloch geboren.

Von 1943 bis 1944 besuchte ich die Volksschule in Kaan-Marienborn bei Siegen i.W., von 1945-1946 die Volksschule und von 1946-1948 die Mittelschule in Herborn/Dillkreis. Ich trat dann in das Staatl. Realgymnasium in Dillenburg ein und bestand dort im März 1957 das Abitur.

Von April 1957 bis zum April 1958 war ich als Wehrpflichtiger zur Deutschen Bundeswehr eingezogen.

Im Mai 1953 begann ich das Chemiestudium am Chemischen Institut der Philipps-Universität in Marburg/Lahn, bestand am 21.12.1960 die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 7.5.1963 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung. Meine Diplom-Arbeit über 'Intramolekulare Reaktionen von Carbenen aus Diazoessigsäureestern' fertigte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Kirmse von Mai 1963 bis Oktober 1964 an.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Dimroth, Hafner, Huster, Kautsky, Kirmse, Kuhn, Mahr, Müller, Musso, Pfeil, Schmid, Schmidt, Schultheiß, Starke, Walcher, Witt.

